

PCTWORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

| | | |
|---|-----------|--|
| (51) International Patent Classification ⁶ : H01L 33/00, 51/20 | A1 | (11) International Publication Number: WO 97/47050 |
| | | (43) International Publication Date: 11 December 1997 (11.12.97) |

(21) International Application Number: PCT/IB96/00557

(22) International Filing Date: 5 June 1996 (05.06.96)

(71) Applicant (for all designated States except US): INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION [US/US]; Old Orchard Road, Armonk, NY 10504 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): RIESS, Walter [DE/CH]; Gstalderstrasse 3, CH-8134 Adliswil (CH). STRITE, Samuel, Clagett [US/CH]; Hornhaldenstrasse 1, CH-8802 Kilchberg (CH).

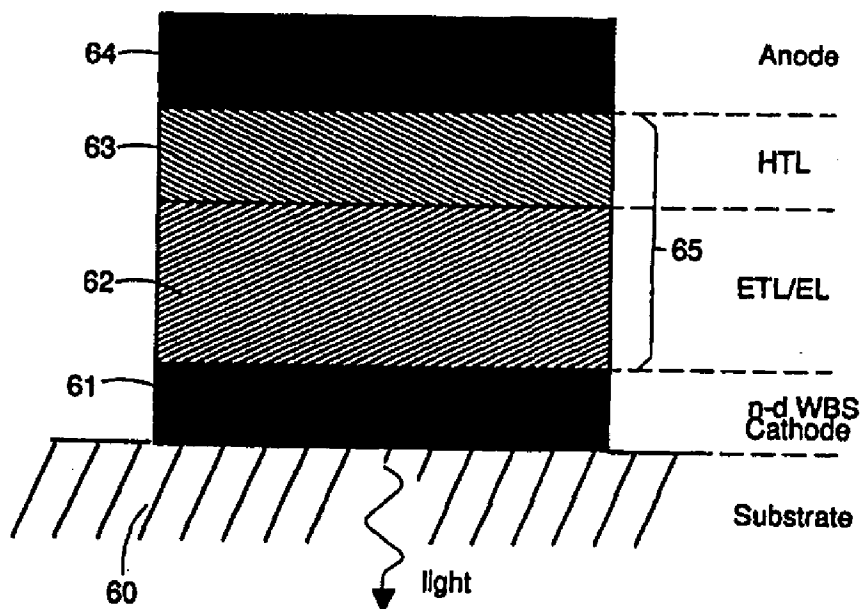
(74) Agent: HEUSCH, Christian; International Business Machines Corporation, Säumerstrasse 4, CH-8803 Rüschlikon (CH).

(81) Designated States: JP, KR, US, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Published

With international search report.
With amended claims.

(54) Title: NON-DEGENERATE WIDE BANDGAP SEMICONDUCTORS AS INJECTION LAYERS AND/OR CONTACT ELECTRODES FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES



(57) Abstract

An organic light emitting device is provided which comprises a substrate (60), an anode contact electrode (64), a cathode contact electrode (61), and an organic region (62, 63) in which electroluminescence takes place if a voltage is applied between said anode (64) and cathode (61). At least one of said electrodes (61, 64) comprises a non-degenerate wide bandgap semiconductor.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平11-511895

(43)公表日 平成11年(1999)10月12日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 5 B 33/26

H 0 5 B 33/26

Z

33/14

33/14

A

33/22

33/22

Z

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 59 頁)

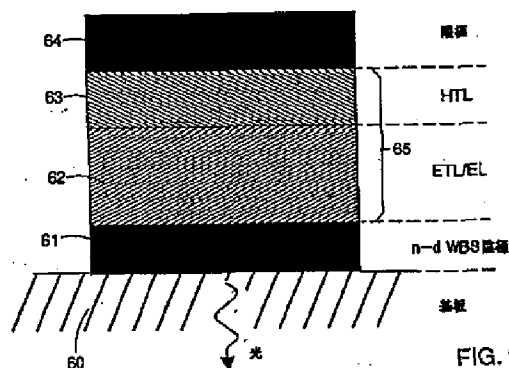
(21)出願番号 特願平10-500353
(86) (22)出願日 平成8年(1996)6月5日
(85)翻訳文提出日 平成10年(1998)11月25日
(86)国際出願番号 PCT/IB96/00557
(87)国際公開番号 WO97/47050
(87)国際公開日 平成9年(1997)12月11日
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), JP, KR, US

(71)出願人 インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション
アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州アーモンク、オールド・オーチャード・ロード(番地なし)
(72)発明者 リース、ワルター
スイス国アドリスヴィル、ゲーシュタルダーシュトラッセ 3
(72)発明者 ストライト、サミュエル、クラゲット
スイス国キルヒベルク、ホルンハルデンシュトラッセ 1
(74)代理人 弁理士 坂口 博 (外1名)

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネセンス・デバイス用の注入層または接触電極あるいはその両方としての非縮退広バンドギャップ半導体

(57)【要約】

基板(60)、陽極接触電極(64)、陰極接触電極(61)、および前記陽極(64)と陰極(61)の間に電圧が印加された場合にエレクトロルミネセンスが発生する有機領域(62、63)を含む有機発光デバイスが提供される。前記電極(61、64)の少なくとも一方は、非縮退広バンドギャップ半導体を含む。



【特許請求の範囲】

1. a) 基板と、

b) 一方が陽極として働き、他方が陰極として働く2つの接触電極と、

c) 前記2つの接触電極の間に電圧を印加した場合に、エレクトロルミネセンスが発生する有機領域とを含み、

前記接触電極のうちの少なくとも一方が、非縮退広バンドギャップ半導体を含み、前記陰極が前記非縮退広バンドギャップ半導体を含む場合には、電子が前記非縮退広バンドギャップ半導体の伝導帯(CB)から前記有機領域のLUMOに注入され、また前記陽極が前記非縮退広バンドギャップ半導体を含む場合には、正孔が前記非縮退広バンドギャップ半導体の価電子帯(CB)から前記有機領域のHOMOに注入される有機発光デバイス。

2. 両方の前記接触電極が、非縮退広バンドギャップ半導体を含む請求項1に記載の発光デバイス。

3. 層の順序が、基板/陰極/有機領域/陽極である請求項1に記載の発光デバイス。

4. 前記エレクトロルミネセンスによって発生する光が、前記有機領域から前記陽極を介して、あるいは前記有機領域から前記陰極と基板を介して放出される請求項3に記載の発光デバイス。

5. 層の順序が、基板/陽極/有機領域/陰極である請求項

1に記載の発光デバイス。

6. 前記エレクトロルミネセンスによって発生する光が、前記有機領域から前記陰極を介して、あるいは前記有機領域から前記陽極と基板を介して放出される請求項5に記載の発光デバイス。

7. 前記有機領域が、単一の有機物層または有機物層のスタックを含む請求項1に記載の発光デバイス。

8. 前記有機物層のスタックが、前記非縮退広バンドギャップ半導体接点を前記有機物層のスタック上に付着させることによって生じる損傷を軽減するために導入される有機物注入層(83.2)を含む請求項7に記載の発光デバイス。

9. 前記非縮退広バンドギャップ半導体が、半導体を、好ましくは等電子元素の半導体を導入することにより合金化される請求項1に記載の発光デバイス。

10. 非縮退広バンドギャップ半導体を含む前記接触電極が、中間層を、好ましくは金属中間層を含む請求項1に記載の発光デバイス。

11. 前記中間層が、前記有機領域と直接接触し、または前記非縮退広バンドギャップ半導体内に埋め込まれる請求項10に記載の発光デバイス。

12. 前記有機領域が、前記陰極と直接接触する電子輸送層または前記陽極と直接接触する正孔輸送層あるいはその両方を含む請求項1または2に記載の発光デバイス。

13. 前記基板が、透明、半透明または不透明である請求項

1に記載の発光デバイス。

14. 前記基板が、シリコン、ガラス、またはプラスチックからなる請求項1に記載の発光デバイス。

15. 前記基板が可とう性である請求項1に記載の発光デバイス。

16. 前記基板が、集積回路(141)を備えるシリコン基板(140)である請求項1に記載の発光デバイス。

17. 前記非縮退広バンドギャップ半導体が、

・ GaN、AlN、BN、AlGa_N、InGa_N、InAlGa_Nなどの広バンドギャップIII族-N化合物

・ ZnS、MgS、ZnSe、MgSe、ZnMgSSe、CdS、ZnO、BeOなどの広バンドギャップII-VI族化合物

・ ダイヤモンド、SiC、ZnGaSSe、CaF₂、AlP

のうちのいずれかである請求項1に記載の発光デバイス。

18. 前記接触電極の少なくとも1つが、酸化インジウムスズ(ITO)層(75.3:81.1、84.3:94.4:101、104.5)を含む請求項1に記載の発光デバイス。

19. 前記有機領域が、

・ 複数の有機発光層(EL)のスタック

・エレクトロルミネセンスを制御し増強するように選択された1つまたは複数の不純物、有機物または無機物でドーブ

した有機化合物

・複数の有機発光層のスタックであって、そのうちいくつかの層が、特定の有機発光層のエレクトロルミネセンスを制御または増強するためにドーブされうるスタック、

・複数の有機物層のスタックであって、前記有機物層のうち1つまたは複数の層の役割が、1つまたは複数のキャリア・タイプを電氣的に閉じ込めて、隣接する有機物層の発光を改善することであるスタック

のいずれかを含む請求項1に記載の発光デバイス。

20. 請求項1ないし19のいずれか一項に記載の複数の発光デバイスを含む有機発光アレイまたは表示装置。

21. 前記基板が、デバイス、回路または電気接続あるいはそれらの組合せを含むシリコン基板である請求項20に記載の有機発光アレイまたは表示装置。

22. 前記デバイスまたは回路または電気接続あるいはそれらの組合せが、前記発光デバイスの少なくとも1つを駆動し制御するように設計される請求項21に記載の有機発光アレイまたは表示装置。

23. 様々な波長で発光を提供するためのカラー・フィルタまたはカラー・コンバータ(134:142)あるいはその両方を備える請求項20に記載の有機発光アレイまたは表示装置。

24. 前記発光デバイスが、前記シリコン基板上に陰極が最初に付着されるかまたは陽極が最初に付着される請求項21

に記載の有機発光アレイまたは表示装置。

【発明の詳細な説明】

有機エレクトロルミネセンス・デバイス用の注入層または接触電極あるいはその両方としての非縮退広バンドギャップ半導体

技術分野

本発明は、個別的発光デバイス、アレイ、表示装置などの有機エレクトロルミネセンス・デバイスに関し、特に、そのようなデバイスに適した注入層および接触電極に関する。さらに、そのようなデバイスを作成する方法に関する。

発明の背景

有機エレクトロルミネセンス (EL) は、個別的発光デバイス、アレイおよび表示装置における応用が可能であるため広範囲に研究されてきた。これまで研究されてきた有機材料は、多くの応用例において従来の無機材料に置き換えることができ、全く新しい応用が可能である。有機ELデバイスの製造の容易さとその合成のきわめて高い自由度によって、近い将来、デバイス構造のさらなる進歩を利用できるより高効率でかつ高耐久性の材料になると思われる。

低効率有機ELは、何年も前に、たとえば、ポープ (Pope) 他の論文 *Journal Chem. Phys.*, Vol.38, 1963, pp2024、およびヘルフリッチ (Helfrich) 他の論文「Recombination Radi

ation in Anthracene Crystals」、*Physical Review Letters*, Vol.14, No.7, 1965, pp.229~231に報告されたような金属/有機物/金属構造で観察された。近年、高効率有機ELの2つの報告によってその開発に大いに拍車がかけられた。それらの報告は、C.W.タング (Tang) 他の「Organic electroluminescent diodes」、*Applied Physics Letters*, Vol.51, No. 12, 1987, pp.913~915と、ケンブリッジ大学のグループ、バローズ (Burroughs) 他の*Nature*, Vol.347, 1990, pp.539である。タングらは、真空蒸着した分子染料化合物を使用して2層の有機発光デバイスを作成し、一方バローズは、スピン・コートしたポリ (p-フェニレンビニレン) (PPV) 重合体を使用した。

タングおよびケンブリッジ大学のグループのその後の研究、たとえばN.グリーンハム (Greenham) 他、「Efficient LEDs based on polymers with high elect

ron affinities」、Nature、Vol.365、1993、pp.628~630に記載された進歩は、主に、適切な有機多重層と接触金属の選択によって得られるELデバイスの設計の改良によって達成された。

有機EL発光デバイス(OLED)は、光が一般に透明ガラス基板に付着された透明電極を介して取り出されること以外は、無機LEDとよく似た動作をする。第1A図に概略的に示した最も簡単な構造は、電子(e^-)と正孔(h^+)をそれぞれ注入する2つの電極11と12の間に挟まれた有機発光層10からなる。そのような構造は、たとえば、バローズ

らの前述の論文に記載されている。電子と正孔は、有機物層10で出会い再結合して光を出す。有機物層10を形成する有機材料のそれぞれの分子軌道と一致するように電極材料を選択したときに性能を高めることができることは、多くの研究所において示されている。たとえば、D.D.C.ブラッドレー(Bradley)、「Conjugated polymer electroluminescence」、Synthetic Metals、Vol.54、1993、p.401~405、「The effect of a metal electrode on the electroluminescence of Poly(p-phenylvinylene)」、J.ペン(Peng)他、Japanese Journal of Applied Physics、Vol.35、No.3A、1996、pp.L317~L319、およびI.D.パーカー(Parker)、「Carrier tunneling and device characteristics in polymer LEDs」、Journal of Applied Physics、Vol.75、No.3、1994、pp.1656~1666を参照のこと。第1B図に、そのような改良された構造を示す。最適の電極材料13および14を選択することによって、図示したように、キャリア注入のエネルギー障壁が小さくなる。このような単純な構造でも、電子が有機物層10を横切って陽極14に達しまたは正孔が陰極13に達するのをほとんど止めることができないため、依然として性能はよくない。

第2A図は、電子が少ししか注入されず、正孔が陰極15で再結合するしかないような大きな電子障壁16を有するデバイスを示す。

第2B図に示した第2の問題は、ほとんどの既知の有機材

料、特に導電性材料において、電子と正孔の移動度が大きく異なるということで

ある。第2B図は、陽極18から注入された正孔が迅速に有機物層19を横切り、一方注入された電子はそれよりもずっとゆっくりと移動し、陰極17付近で再結合する例を示している。有機物層19内の電子移動度が正孔の移動度よりも大きい場合は、再結合が陽極18の近くで起こる。金属接点の近くでの再結合は、そのような欠陥のあるデバイスの効率を制限する接点によってかなり消滅する。

タングは、主に前述の問題を解決するために、第3図に示したように、電子と正孔の輸送機能を異なる有機物層、電子輸送層20 (ETL) と正孔輸送層 (HTL) 21 に分離した。C.W.タング他、[Electroluminescence of doped organic thin films]、Journal of Applied Physics, Vol.65, No.9, 1989, pp.3610 ~ 3616に、2層設計で高いキャリア移動度が達成され、それによりデバイスの直列抵抗を下げ低い動作電圧で同等の光出力を可能になったことが記載されている。接触金属22、23は、ETL20とHTL21の分子軌道とそれぞれ一致するように別々に選択し、接触金属22、23から遠い有機物層20と21の間の境界24で再結合が起こるように選択することもできる。タングは、電極として、MgAg合金陰極と、陽極として透明な酸化インジウムスズ (ITO) を使用した。エグサ (Egusa) 他は、[Carrier injection characteristics of organic electroluminescent devices]、Japanese Journal of Applied Physics, Vol.3

3, No.5A, 1994, pp.2741~2745で、有機多重層を適切に選択することにより、どちらの電極からも遠い有機物境界において電子と正孔を両方とも遮ることができることを実験的に示した。この効果は、HTLとETLの材料を適切に選択することにより、電子がHTL21に入るのを防ぎまたその逆も防止する、第3図の構造によって示される。この特徴は、第1A図に示したような金属接点での非発光性再結合をなくし、また同体積中での電子と正孔の密度を高めて発光性再結合を強化する。

第3図に示したヘテロ接合の分子軌道エネルギーのアライメントは、実際に、好ましいOLED材料において、デバイス設計に（また、後で説明するように本発明に）有益な傾向を反映している。その傾向とは、電子を高い移動度で輸送す

る傾向のある材料20が、LUMOのエネルギー準位が低いこともあって、そのように輸送を行うことである。同様に、適切な正孔伝導特性は、より高エネルギー準位にあるHOMOと連携する。こうしたことから、電子輸送有機物層と正孔輸送有機物層の間に形成されるヘテロ接合が、それぞれの分子軌道エネルギーが不連続なため、境界での一方または両方のキャリアの注入を妨げる可能性が高くなる。この注入を妨げる作用により、再結合の効率が最もよい消光電極から遠く離れた所にキャリアが偏在する。

一般に、2つの関連する有機分子軌道、すなわち有機材料の最も高い占有された分子軌道(HOMO)と最も低い占有

されない分子軌道(LUMO)の位置、または半導体の場合は、それぞれの対応物、すなわち価電子帯(VB)と伝導帯(CB)の位置、を示すのに2つの技術用語が用いられる。本明細書における取り扱いではこれらの用語はすべて、自由電子よりも低いエネルギーの単位を有し、このことは、電子が拘束されていてはすべての既知の材料から電子を取り出すためにエネルギーが必要とされることを反映している。便宜上、本明細書では、自由電子はエネルギーを持たないものとして任意に定義し、したがって、上記の量が自由電子(または真空)状態に対して負のエネルギー値を有するものとして話をする。

そのような用語の第一は仕事関数であり、材料から最も弱く束縛された電子を「取り出す」ため、すなわち自由電子にするために必要なエネルギーの量を表す。金属または縮退半導体(すなわち、きわめて高い自由キャリア濃度を特徴とする半導体)では、仕事関数は、フェルミ・エネルギー準位と呼ばれるもう1つの量と同じである。金属または縮退半導体は、大量の自由伝導キャリアの原因となる部分的に満たされたバンドを有する。最も高いエネルギーの電子が最も解放されやすいため、フェルミ・エネルギー準位は、最も高いエネルギー・バンドが満たされるエネルギーである。

以下の説明において、エネルギー準位について述べるときは、上記の文脈におけるような、仕事関数、HOMOまたはLUMO、伝導帯または価電子帯、あるいはフェルミ・エネ

ルギーである。

現在よく理解され一般に使用されている多層デバイス構造では、OLEDの主な性能上の制限となっているのは、理想的な接触電極がないことである。従来技術において周知の電極材料の主な良度指数は、注入しなければならない有機分子軌道のエネルギーに対する電極のフェルミ準位のエネルギーにおける位置である（詳細な考察については、ブラッドレーとパーカーの論文を参照）。また、いくつかの応用例では、電極材料が透明かまたは高い反射率を有することが望ましい。電極はまた、OLEDを有効に封入するために、化学的に不活性でかつ高密度で均一な薄膜を形成できなければならない。また、電極が有機ELをほとんど消光（quench）させないことが望ましい。

OLED用の透明で導電率が高く化学的に安定した適切な電子インジェクタである陰極材料はまだ確認されていない。良好な電子輸送有機材料は、低い仕事関数の金属とだけエネルギーが一致する最低非占有分子軌道（LUMO）を有する。仕事関数の低い金属は化学的反応性が高い。たとえば、Caは、その仕事関数のエネルギーが、Alq₃（トリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム）有機電子輸送層のLUMOと十分に一致するが、Ca陰極は、空気中ですぐに変質し、デバイスがすぐに劣化する。また、そのような反応しやすい金属は、近くの有機材料と化学反応を起こして、デバイスの性能に悪影響を及ぼす可能性がある。そのようなメカニズム

は、前述の参考文献においてパーカーによって提示されており、SmとYbの仕事関数がCaよりも小さいにもかかわらず、Sm陰極やYb陰極のOLEDがCa陰極のOLEDよりも性能が低い理由を説明している。仕事関数が小さい金属陰極を使用する手法は、通常の雰囲気中での動作が必要な場合に、陰極金属の汚染を防ぐためのデバイスの慎重な取り扱いと、迅速でかつ高品質なデバイスの封止を必要とする。良好に封止した仕事関数の小さな金属接点でも、有機LED材料から自然に発生した気体や不純物や溶剤による劣化を受ける。

一方、たとえばAlなどの大きな仕事関数を有する安定した金属を選択すると、デバイスを高い電圧でしか動作させることができない。高い電圧が必要なのは

、AlからAlq₃などのLUMOへの電子注入を電界で支援されるからである。高い動作電圧は、オーム損失を大きくするため、デバイスの効率が低下する。さらに、高い電圧で生じる強い電界は、相互拡散を促進しあるいは寄生化学反応や再結合プロセスを励起することにより、デバイス材料を速く劣化させやすい。Al接点は、MgやCaよりも反応性が低い、それでもOLED動作中に劣化が観察された。これについては、たとえば、L.M.ドー (Do) 他の論文「Observation of degradation processes of Al electrodes in organic EL devices by electroluminescence microscopy, atomic force microscopy, and Auger electron microscopy」、Journal of Applied Phys

ics, Vol.76, No.9, 1994, pp.5118~5121を参照のこと。

陰極電極の不安定性、劣化および高い注入電圧の問題を解決するために、多くの方法が試みられた。共通の手法は、小さな仕事関数の金属を厚い金属被覆の下に埋め込んで使用することである。この場合、Y.サトー (Sato) 他の論文「Stability of organic electroluminescent diodes」、Molecular Crystals and Liquid Crystals, Vol.253, 1994, pp.143~150、およびJ.キド (Kido) 他の論文「Bright organic electroluminescent devices with double-layer cathode」、IEEE Transactions on Electron Devices, Vol.40, No.7, 1993, pp.1342~1344に記載されているように、金属のピンホールが、酸素と水が下側の反応性金属まで達するのに十分な経路となる。さらに、そのような接点は、OLEDの構成材料から生じた気体によって劣化する。この手法を使用するOLEDの寿命は限られ、厳重な封止が必要となる。

ITOやAuの陽極は、一般に陰極接点よりも性能が優れているため、陽極接点の最適化にはあまり注意が払われてこなかった。しかしながら、陽極電極を改善できれば、デバイスの性能と信頼性に関して陰極を改良したのと同様のよい効果が得られる。

酸化インジウムスズは、長い間陽極として選択されてきている。その主な利点は、大きな仕事関数(約4.9 eV)を有する透明電極であり、そのためガラス上に透明陽極を形成するのに適していることである。しかしながら、ITOは、

好ましい有機物HTL材料への正孔注入に対して障壁となることが知られている。パーカーは、同一のOLED構造で、より大きな仕事関数を有するAuでITOを置き換えてITO/有機物正孔注入障壁をなくすことによって、デバイスの効率が2倍になることを示した。また、ITOは、ITOからOLEDに放出されるInの拡散によってデバイスを劣化させ、最終的に回路短絡を引き起こす可能性がある。ITOからPPVへのInの拡散は、印刷中のG.サウア (Sauer) 他の論文「Characterization of polymeric LEDs by SIMS depth profiling analysis」、Fresenius J. Analyt. Chem. で明確に確認されている。また、ITOは、ITOから有機物層に拡散するときには有機LED材料に有害な酸素の貯蔵所として働く。この問題は、J.C.スコット (scott) 他の「Degradation and failure of MEH-PPV light-emitting diodes」、Journal of Applied Physics, Vol.79, 1996, pp.2745~2751で明らかにされている。ITOは、OLEDに一般に使用される形では多結晶材料である。多くの結晶粒界が、ITOを介した不純物拡散に十分な経路を提供する。最後に、ITOは、一般の有機材料に有害な影響を与えることが知られている酸素の貯蔵所でもある。ITOの陽極と関連したこれらのすべての既知の問題にもかかわらず、当技術分野では、これと同等またはこれよりも優れた品質の透明電極材料が他にないため、ITOが好まれている。実際のOLEDには、光を利用するために効率よく取り出さなければならないため、少なく

とも1つの透明電極が必要である。

Auは大きな仕事関数(5.2 eV)を有するが、有機材料内でAuの拡散率がきわめて高いために、Au陰極を利用して長寿命のOLEDデバイスを作成することはできない。さらに悪いことに、ITOからのInおよびOの拡散と同様に、接点からAuがOLED内に拡散し、最終的にデバイスを短絡させる。さらに、Auは、透明でないため、ほとんどの構造で実際的な陽極材料にならない。透明な陰極材料がないため、陽極は、現在のOLEDでは透明接点でなければならない。

ITO以外の他の半導体もOLED電極として試されてきた。I.D.パーカー (

Parker) と H.H.キム (Kim) の論文「Fabrication of polymer light-emitting diodes using doped silicon substrates」、Applied Physics Letters, Vol.64, No.14, 1994, pp.1774~1776は、半導体のドーピングに応じて、Si/SiO₂が、有機物薄膜に正孔または電子を注入することができることを示した。この研究は、多数キャリア注入用のSi半導体電極、すなわち電子注入用のn型Siと正孔注入用のp型Siに適用された。Si電極は、OLED材料内への電子と正孔両方の注入に対して大きな障壁を有する。これは、Siの小さなバンドギャップと、エネルギー上Siの伝導帯と価電子帯が中程度の位置にあることによるものである。また、Siは、可視スペクトルの多くを吸収し、従来の材料を上回る改善は見られない。パーカーとキムは、Si

接点とOLEDの間にSiO₂中間層を加えることによって、不適切なSiバンド・エネルギーの位置を回避した。SiO₂絶縁体両端間での電圧降下により、Siバンドをその有機分子軌道のそれとそろえることができたが、電子は、強制的にSiO₂絶縁体を通り抜けさせられ、直接注入されなかった。そのようなOLEDは、効率的なデバイス動作には高すぎる10Vを越える高いターンオン電圧を有する。

低電圧で効率のよい安定したOLED動作を得るための不活性で安定しエネルギー的に一致した透明電極材料がないことが、あいかわらずOLED開発の大きな障害になっている。

有機LEDは、多くの用途で従来の無機LEDよりも優れた性能を示す可能性が高い。OLEDとそれに基づくデバイスの1つの重要な利点は価格であり、これは、(無機LEDの場合のように)成長温度が比較的高く面積が限られた高価な結晶基板ではなく、大きくて安価なガラス基板や様々な安価な透明、半透明または不透明の結晶または非結晶基板に、低い温度で付着させることができるためである。基板は、さらに、柔軟なOLEDや新しいタイプの表示装置を可能にする可とう性のものでもよい。現在までのところ、OLEDとそれに基づくデバイスの性能は、次のいくつかの理由のために無機物のものよりも劣っている。

1. 動作電圧が高い：有機デバイスは、活性領域(発光層)内に電荷を注入し輸

送するために高い電圧を必要とし、デバイスの電力効率が低くなる。この高い電圧は、電極/有機物

境界においてエネルギー障壁を越えるキャリアを注入するために必要な強い電界と、大きなオーム電圧降下および電力消費の原因となる有機物輸送層（ETLとHTL）内のキャリアの低い移動度とによるものである。

2. 輝度が低い：今日のOLEDは、1電子当たり一般の無機LEDとほぼ同じ数の光子を生成することができる。すなわちその量子効率は優れている。OLEDは、主に抵抗性輸送層（HTLまたはETL）を比較的少しの電荷しか通すことができないため、無機LEDよりも輝度が低い。この周知の効果は、空間電荷制限電流と呼ばれる。簡単に言うと、有機材料中のキャリアの低い移動度により、発光層に達する電子と正孔の流れを制限するトラフィック・ジャムが生じる。高い導電率の輸送層が利用可能になれば、優れた発光材料が輝度を大幅に高めることはできない。

3. 信頼性：有機LEDは、空気中での動作で劣化する。これは、次のいくつかの問題が原因であることが知られている。

A) 弱い電界で効率よく電子を注入するためには、酸素や水の中で反応性しやすいMg、Ca、Liなどの仕事関数の小さな陰極金属が必要である。周囲の気体と有機材料から出る不純物によって接点が劣化する。

B) 従来のAgMgとITOの接点は、好ましいETLおよびHTL材料のキャリア注入に対して相変わらずそれぞれ大きな障壁を有する。したがって、大きな注入電流を生成するためには、強い電界が必要である。抵抗性の電極/有機物

境界での強い電界と抵抗加熱による応力は、デバイス劣化の原因となる。

C) キャリア輸送層の高い抵抗により、動作中にデバイスが発熱する。

D) ほとんどのOLED材料は温度安定性が低く、熱の影響を受けやすい。加熱すると、非晶質有機材料の多くが粒に結晶化する。微結晶は体積が小さく、非晶質固体よりも分布の均一性が低い。その結果生じる微結晶の隙間と不揃いな形状により、ある微結晶から次の微結晶までの伝導が困難になり、正帰還ループに

おける抵抗と加熱が高まり、気体汚染物が浸透したり隣接材料が拡散する新しいチャンネルができる。有機材料中の結晶化と移動度の関係は、たとえば、ブロゼンバーガー (Brosenberger) とワイス (Weiss) の「Organic photoreceptors for imaging systems」、Marcel Dekker Inc., New York, 1993の光伝導体の論文から十分に理解される。

4. 化学的安定性が低い：OLEDに一般に使用されている有機材料は、接触電極材料および周囲大気との反応および拡散によって劣化しやすい。

OLEDは、主に、その接点と輸送層、および輸送層の加熱によるフィードバックによって制限される。したがって、仕事関数が小さい金属をベースにした陰極を、OLEDへの無障壁電荷注入を特徴とする安定したできるだけ透明の陰極と交換することがきわめて望ましい。また、ITO陽極を、OLEDへの無障壁電荷注入を特徴とする安定したできるだけ

け透明な陽極と交換することがきわめて望ましい。

しかしながら、現在の解決策は、性能を抑制しかつデバイスの信頼性を低下させる。再結合効率を高めるために活性層を金属接点から引き離すと、それによりHTL/ETLの両側でのオーム電圧降下が発生し加熱と電力消費が高まる。仕事関数が小さい金属は、不安定で信頼性が低い。ITOは不純物を導入し、正孔注入に対する障害を有する。

前述の例と最新技術の説明から分かるように、優れた特性を有するOLEDとそれに基づく表示装置を実現するために、接点材料を改善する必要がある。研究者たちは、好ましい仕事関数を有する材料という、良好な電極材料を定義する周知のパラダイムの範囲内だけで研究してきたため、電極材料を改良する研究においてわずかな進歩しか得られなかった。

材料の仕事関数は、フェルミ・エネルギーと真空基準エネルギーの間のエネルギーの分離として定義される。金属において、これは、フェルミ・エネルギーのすぐ下から電子を注入し、あるいはフェルミ・エネルギーのすぐ上から正孔を注入することができる。電子の密度により他のバンドを使用することはない。ITOは、理論的にバンドギャップが広い半導体であるが、後で考察するように、従

来の金属ベースのモデルに対応する。

ITOは、OLEDに正孔を注入するために首尾よく使用されてきたバンドギャップの広い半導体である。ITOは、約 10^{21} cm^{-3} の電子濃度を特徴とする高縮退n型材料であ

る。ITOの伝導帯は、有機物のHOMOに正孔を注入する適切なエネルギーの近くに位置決めされ、すなわち、ITOは、大きな仕事関数を有する。電子濃度が高いため、所与のITO試料の仕事関数を定義するITOのフェルミ・エネルギーは、伝導帯よりも数100 meV上である。フェルミ準位よりも上は、正孔として働く空の状態であり、VBのものではなく、有機材料に注入される正孔である。したがって、ITO電極は、Au電極がフェルミ・エネルギーのすぐ上から行う厳密なメカニズムによって注入し、ITOは、後で説明する本発明の手法に含まれない。

本発明の目的は、新規でかつ改良された有機ELデバイス、アレイおよびそれに基づく表示装置を提供することである。

本発明のさらに他の目的は、高い効率と、低い動作電圧と、高い安定性および信頼性を有する、新規で改良された有機ELデバイス、アレイおよびそれに基づく表示装置を提供することである。

さらにその他の目的は、この新規でかつ改善された有機ELデバイス、アレイおよび表示装置を作成する方法を提供することである。

発明の概要

上記目的は、接触電極の陰極か陽極の少なくとも一方が、非縮退広バンドギャップ半導体(n-d WBS)、すなわち2.5 eVを超えるバンドギャップを有する半導体を含む

OLEDを提供することにより実現された。陽極がn-d WBSを含む場合、このn-d WBSは、陽極の価電子帯から隣接する有機材料のHOMOに正孔が注入されるように選択すべきである。n-d WBSの陰極は、n-d WBSの伝導帯から隣接有機材料のLUMOに電子が注入されるように選択すべきであ

る。

本発明の手法は、バンドギャップが通常のOLED材料のバンドギャップに匹敵するかまたはそれよりも大きい、すなわち2.5 eVより高い半導体が本質的に、有機物のHOMOまたはLUMOに対してそれぞれ好ましいエネルギー準位に位置する伝導帯または荷電子帯あるいはその両方を有し、その結果、一方または両方のキャリア・タイプの注入を、エネルギーがほとんどないかまたは全くない障壁を横切って低い電圧で行うことができることに依存するものである。本発明の手法は、また、適切な導電率、可視スペクトルでの透明性、化学的不活性、堅さ、およびガラス、有機物薄膜またはその他の非晶質または多結晶基板上に特にきわめて低い温度で非晶質または多結晶状態で付着できる能力を含めて、半導体、特に広バンドギャップ半導体の多くの改善された特性を利用する。プラスチックも基板として利用することができる。

本発明の一実施形態においては、対応する有機物層に直接接触したn-d WBS陰極と、これと対向する従来の接触電極とを有する単層または多層のOLED構造が提示される。

本発明の別の実施形態においては、対応する有機物層に直

接接触したn-d WBS陽極と、これと対向する従来の接触電極とを有する単層または多層のOLED構造が提示される。

本発明のもう1つの実施形態においては、対応する有機物層に直接接触したn-d WBS陽極とn-d WBS陰極の両方を有する単層または多層のOLED構造が提示される。

本発明のもう1つの実施形態においては、第2または第3あるいはその両方の半導体を導入することによって性能が改善されたn-d WBS電極を有するOLED構造が提示される。第2の半導体は、対応する有機物層に直接接触し、対応する有機物層分子軌道に対する注入バンドの改善された一致を特徴とする。第2の半導体は、n-d WBSの合金でもよく、または全く異なる半導体でもよい。第3の半導体は、有機物層から最も離れており、高伝導水平輸送層に対して改善されたオーム接触を形成できる能力を特徴とする。第3の半導体は、また、

n-d WBSの合金でもよく、また全く異なる半導体でもよい。

本発明のさらに別の実施形態においては、n-d WBSが最も近い有機物層に直接接触しているが、n-d WBSと有機物の境界のきわめて近くに薄い金属中間層が埋め込まれたOLEDが提示される。この金属は、仕事関数、有機材料とn-d WBSとの間の拡散障壁としての特性、または透明度によって選択することができ、n-d WBSと有機物の境界の安定性または電子注入を改善するために役立つ。

薄い埋込み金属層の反対側のn-d WBSは、同じn-d WBSでも異なるn-d WBSでもよい。

本発明のもう1つの実施形態においては、n-d WBS電極が薄い金属中間層によって最も近い有機物層から分離されたOLEDが提示される。金属は、透明度、仕事関数、または有機材料とn-d WBSの間の障壁としての特性によって選択することができ、n-d WBSと有機物の境界の安定性または電子注入をさらに改善する働きをする。

n-d WBSベースの電極の導入により、次のような利点を得られる。

1. 好ましいOLED材料に対してn-d WBSエネルギーをきわめて適切に合わせることでより低い電圧のキャリア注入が実現される。
2. n-d WBSは、可視光線の透明度が高い。
3. n-d WBSは、化学的に不活性で熱的に安定しており、そのため、接触状態またはきわめて接近した状態での、有機物層との望ましくない固体物理的な相互作用がない。
4. n-d WBSは、ほぼ非晶質状態でかつ不純物の拡散速度が遅いため、OLEDの優れた封入材料であり機械的保護材料である。
5. n-d WBSは、伝導状態でOLED形成に必要な条件（たとえば、低い温度、非晶質基板、成長面への最小の損傷）で付着させることができる。
6. n-d WBSは、近接した有機物層での光学的再結合

を金属ほど強く消滅させないので、輸送層の厚さを薄くすることができる。

図面の説明

本発明を、次の概略的図面を参照して以下に詳細に説明する（図面が実物大で示されていないことに注意されたい）。

第1A図は、発光層と2つの電極を有する既知のOLEDを示す。

第1B図は、キャリア注入のエネルギー障壁が小さくなるように選択された仕事関数を有する発光層と2つの金属電極とを有するもう1つの既知のOLEDを示す。

第2A図は、発光層と、陽極の仕事関数が正孔注入のエネルギー障壁が低くなるように選択され、一方陰極の仕事関数が発光層と適切に一致しない2つの金属層とを有し、したがって発光層において電子注入と再結合をほとんど起こさないもう1つの既知のOLEDを示す。

第2B図は、陰極の近くで再結合が起こるように正孔移動度よりも低い電子移動度を有する発光層を備えたもう1つの既知のOLEDを示す。

第3図は、電子輸送層と正孔輸送層を有するもう1つの既知のOLEDを示す。

第4図は、 $n-d$ WBSの伝導帯(CB)と価電子帯(VB)の間と、 $n-d$ WBSに接した有機材料の最低非占有分子軌道(LUMO)と最高占有分子軌道(HOMO)の間の可能な3種類のバンドのラインアップを示す。(A)

CBがLUMOよりも上にあり、VBがHOMOよりも上にある。この境界で、有機物に電子を注入することができる。(B) $n-d$ WBSが有機物よりも少し低いバンドギャップを有する。CBがLUMOよりも下で、VBがHOMOの少し上にある。この境界で、小さな障壁を越えて有機物に正孔を効率的に注入することができる。(C) CBがLUMOよりも上にあり、VBがHOMOよりも下にある。理想的なケースでは、バイアス方向によるいずれかの極性の注入を低い電圧で行うことができる。

第5図は、バンド整合のために合金化を利用した少数キャリアの有機接触電極の方式を示す。

第6図は、横方向輸送層材料へのオーム接触と有機接触電極に対するバンド整

合のために合金化を利用した多数キャリアの有機接触電極の方式を示す。

第7図は、 GaN/Alq_3 ヘテロ接合のための紫外発光分光法によって測定されたバンド構造を示す。図示したように、 Alq_3 バンドには実験誤差が含まれる。データは、 GaN/Alq_3 が第4(C)図のバイポーラ注入の場合に対応することを示す。実験で、 GaN の陽極と陰極が共に高い電圧で電荷を注入することが確認された。

第8図は、実験室で製造された陰極上の GaN ベースのOLED構造のI-V特性とEL-V特性を示す。優れたダイオード特性とELの4.8V onsetは、有機材料上に配置されたときでも GaN 陰極の品質が優れていることを立証している。

る。

第9図は、本発明の第1の実施形態の断面を示す。

第10図は、本発明の第2の実施形態の断面を示す。

第11図は、本発明の第3の実施形態の断面を示す。

第12図は、本発明の第4の実施形態の断面を示す。

第13図は、本発明の第5の実施形態の断面を示す。

第14図は、本発明による表示装置またはアレイの断面を示す。

第15図は、本発明による表示装置またはアレイの断面を示す。

第16図は、本発明による表示装置またはアレイの断面を示す。

第17図は、本発明による表示装置またはアレイの断面を示す。

一般的な説明

本発明の基礎は、 $n-d$ WBSが、電荷を一般のOLED材料に注入するために好ましいエネルギー準位に位置する伝導帯(CB)または価電子帯(VB)あるいはその両方を有するという認識である。 $n-d$ WBSを電極材料として評価するために、まず、理想的なOLED電極を定義しなければならない。

理想的な接触電極材料は、次のような特徴を持たなければならない。

1. 光の取出し方向と有機物層の設計厚さの柔軟性を可能にするために、可視ス

ペクトルでの透明度が高く、電極近くでの発光再結合の消滅 (quench) が少ない。

2. 好ましいOLED材料内に電荷を低電圧で注入するのに適した1つまたは複数のエネルギー・バンド準位を有する。
3. 導電率が、垂直デバイスの総直列抵抗が電極による影響を受けないよう十分に高い。高導電率層を追加して横方向の導電率を高めることができるため、電極材料の導電率はそれほど高くなくてもよい。
4. 下地材料への損傷なしに、低い温度で、有機物層、または非晶質、結晶質あるいは多結晶質の基板へ付着できる。
5. 化学的不活性。
6. 不純物拡散率が低い。
7. 機械的な堅さと温度安定性。

項目1は、 $n-d$ WBSが、定義上可視光線の大部分またはすべてに透明であるため満たされる。これは、2.5 eV以上の禁制ギャップの範囲内に電子状態 (electronic states) がほとんど存在しないためであり、このことは半導体のバンドギャップよりも低いエネルギーを有する光子では無視しうる吸収しか起こらないことを意味する。

項目2は、 $n-d$ WBSのバンドギャップが一般のOLED材料に匹敵するかそれより大きいいため満たされる。これは、CB、VBまたは場合によっては両方のバンド (第4 (C) 図を参照) が、特定のOLED材料のLUMOまたは

HOMOに関して都合のよいエネルギー準位にあることを意味する。要するに、 $n-d$ WBSが、OLED材料に正孔を効率よく注入しない場合は、電子を効率よく注入しなければならない。電子を効率よく注入しない場合には、正孔を効率よく注入しなければならない。さらに、電子輸送有機材料が正孔輸送有機材料よりも低いエネルギーのLUMOを有し、正孔輸送材料が電子輸送有機材料よりも高いエネルギーのHOMOを有する傾向のため、好ましいOLEDデバイスの実施形態では、 $n-d$ WBSは自然に両方の極性のインジェクタになる。有機分子軌道エネルギーに対するいくつかの典型的な $n-d$ WBSバンドの整合状

態を、第4 (A) 図～第4 (C) 図に示す。これらの図は、すべての場合に、少なくとも1つの $n-d$ WBSバンドが、小さいかまたは存在しないエネルギー障壁を横切って有機材料内のその分子軌道対応物に電荷注入できる位置にあることを示す。

項目3は、半導体がドーピングすることができ、あるいは自然の欠陥または真性キャリアによって導通し、一般のOLED材料よりもはるかに高い移動度を有するので満たされる。ほとんどの真性 $n-d$ WBSは本質的に、一般のOLED材料よりも導電性が高く、垂直デバイス構造における抵抗性電圧降下に悪影響を与えない。

項目4は、ほとんどの周知の $n-d$ WBSが、低い温度で付着するときに得られる非晶質または多結晶質状態で半導体であるので満たされる。一般の半導体成長方法は、一般の

OLED基板に影響を及ぼさないほど低い温度でかつガラス遷移温度よりも低い温度でも材料を付着させることができる。OLED技術と両立する技術は、化学的気相付着、プラズマ増強化学的気相付着 (PECVD)、レーザ・アブレーション、蒸着、分子ビーム付着 (MBD) およびプラズマ増強MBDである。

また、項目5～7は、 $n-d$ WBSが一般に比較的強いイオン結合または共有結合を有するので満たされる。そのような結合は、分子間のファン・デル・ワールス結合によって弱く結合された有機材料のものよりもかなり強い。

本発明の手法と対比させて従来技術を要約すると、金属あるいはITOなどの縮退半導体のような導電性の高い材料は、そのフェルミ・エネルギー準位からキャリアを注入する。それらは、事実上1つのバンド・システムであり、その仕事関数によって制限される。ITOのVBは、正孔インジェクタとして働くようにきわめて都合よく位置決めされ、エネルギーがほとんどの有機物のHOMOよりも約3-4 eV低いことに注意されたい。これは、ITOが実際に広いバンドギャップの半導体であり、したがって、本明細書で考察するように低い電圧の注入が可能で少なくとも1つのバンドを有することによるものである。しかしながら、ITOのVBは、VBに自由正孔が存在せず、またITOのVBに注入された

正孔が過剰の電子と再結合する前にほんのわずかな平均自由行程しか持たないことを示す縮退したn型のITOの性質のため、

めに、正孔注入には役に立たない。この場合も、これはまさに金属の物理現象であり、多くのバンドがあっても1つのバンドしか伝導を行うことができない。

これと対照的に、本発明の手法は、「n-d WBS」において、VBが正孔注入に有利に位置決めされるかCBが電子注入に有利に位置決めされるかあるいはその両方であるという事実に基づく。「n-d WBS」という用語は、どちらかのバンドを有機物への注入に使用できるようにするのに適度なキャリア濃度を有するという意味で、金属と対照的に、半導体のように振る舞うように適度なキャリア濃度を有するWBSを意味する。少数キャリアの輸送の場合は（すなわち、n型半導体を通る正孔あるいはp型半導体を通る電子）、再結合なしに有効でかつ実測的な距離の少数キャリアの輸送を支援するために、半導体は多数キャリアを大きく空乏化される必要がある。実際の自由キャリア濃度の上限は、約 10^{20} cm^{-3} であり、これは、1~3 nmの空乏領域幅に相当する（半導体の誘電率による）。キャリア濃度が、少数キャリア輸送用のわずか1~3 nmの空乏領域を作ることができないほど大きい場合は、有効かつ実用的な厚さの薄膜で少数キャリアの極性を注入することができないため、この材料は、少なくとも1つの極性の本質的に良好な電極材料になる基準に適合しない。そのような高濃度にドーピングした半導体は、もしその多数キャリア・バンドのエネルギーが一般の有機分子軌道に対して有利に位置している場合には良好な多数キャリア

電極になることができるが、このケースは、従来のパラダイム、すなわち縮退半導体がフェルミ準位からしか電荷を注入することができないというパラダイムに含まれ、本発明に含まれない。半導体のさらに詳しい情報は、「Physics of Semiconductor Devices」S.シー (Sze)、Pub: John Wiley and Sons, New York, 1981を参照されたい。

多くのWBSは、キャリア濃度を制御することが困難かまたは不可能であるという点でITOと似ている。しかしながら、含まれるキャリアの濃度が、 10^{20}

cm^{-3} 未満と適度である限り、前述の概念は有効である。その理由は、有機物層スタックの反対側に金属が半導体を追加することによって、それぞれの半導体に、有用でかつ実用的な厚さの空乏領域を作ることができるためである。この空乏領域は、少数キャリアを、非多数キャリアのバンド、たとえば平衡状態のn型半導体では価電子帯を介して輸送し、そのバンドでの注入に有利なエネルギー準位を利用することができる。空乏領域がない場合、少数キャリアは、有機物に注入される前に多数キャリアと再結合することになる。そのような再結合事象は、デバイス全体の動作効率を直接悪化させる。簡単に言うと、n-d WBSは、原則として、有機分子軌道対応物にキャリアを注入するために半導体の両方のバンドを利用できるようにするために、隣接金属によって有用な厚さの空乏領域を作ることができる。

半導体のもう1つの利点は、等電子元素やその他の半導体

と合金にしたときに、バンドギャップとバンド・エネルギーが通常、連続的に変化することであり、単一の成分が等電子元素と置き換えらる。たとえば、Siのバンドギャップは、Geを加えることによって連続的に変化させることができ、またGaAsのバンドギャップは、InAsまたはAlAsを加えることによって変化させることができる。また、同様に、たとえばAlNやSiCなどの異なる半導体と合金にすることによって、バンドギャップとバンド・エネルギーを変化させることができる。半導体の電極を横切って合金濃度に勾配をつける能力は、合金濃度を変化させることによってバンド・エネルギーを調整する能力、キャリア輸送に対する障壁を除去する能力、および電極に対するオーム接触としてより小さなバンドギャップの材料を使用する能力を含むいくつかの特性を有する。

一般に、非縮退半導体電極によって、有機材料に対して2種類の接点を形成することができる。これは、フェルミ・エネルギー準位からしか電子または正孔の注入ができない縮退半導体や金属の場合と対照的である。これらの2つの接点の方式は、本明細書では、それぞれ少数キャリア接点と多数キャリア接点と呼ぶ。第5図に、オーム接触および注入を改善するために勾配をつけた合金を含む少数キャリア接点の構成を示し、この場合、非縮退広バンドギャップ半導体は、n型

の導電性を有するが、正孔の注入すなわち少数キャリアの注入のための陽極電極として使用される。また、以下の議論は、

電子を注入するために使用される p 型半導体の場合にも当てはまる。半導体は、有機物薄膜の近くで、有機材料の HOMO への注入の障壁がなくなるようにバンドギャップを大きくし VB エネルギーを低くするために（たとえば、AlN や GaN の導入によって）合金にされる。他方の側では、半導体は、バンドギャップを小さくするために、（たとえば、GaN に InN を加えることによって）合金にされ、そして、VB エネルギーが正孔を注入する金属または ITO のものと一致するように高められる。合金の含有率は、両側で VB（または、電子注入の場合には CB）の変化が滑らかになるように勾配が付けられる。全般的にみて、正孔は急な障壁には出合わないが、正孔を有機物内へ駆動するためには電圧が必要である。この系では正孔が少数キャリアなので、半導体領域全体は、金属または ITO の正孔注入層によって電子が大きく空乏化されるような薄さでなければならない。これは、前述のように、キャリア濃度が 10^{20} cm^{-3} よりも小さい非縮退半導体においてのみ、実用的でかつ有用な厚さ ($> 1 \text{ nm}$) の半導体薄膜で達成することができる。

第 6 図に、有機物の LUMO に電子を注入するために使用され、またこの例では n 型の n-d WBS のためにオーム接触および注入を改善するように濃度勾配を付けた合金を含む多数キャリア接点の構成を示す。極性を p 型に変更すると、第 5 図と議論が同じになる。広バンドギャップの合金と勾配によって、電極を LUMO と整合させ、合金の遷移領域内の

障壁を回避する機能が維持される。バンドギャップの小さな合金は、第 5 図の場合と同じように、材料を、Al のような電子注入金属の仕事関数と良好に一致させることができ、あるいは第 6 図に示すように、キャリア密度が大きい場合には、CB とエネルギーが一致しない材料にオーム接触を形成するためにバンドギャップの小さな合金を使用することができるが、そうでない場合は、ITO（透明度と導電率の組み合わせに有用）などが望ましい。本発明が対象とする温度にお

ける半導体のキャリア濃度は、一般に、真性キャリアの増大、ドーバントの浅さ、および欠陥レベルを含むいくつかの理由のために、バンドギャップが小さくなるほど高くなる。したがって、オーム性トンネル接触を利用するために、合金のバンドギャップを小さくする方が有利である。たとえば、我々は、InNオーム接触層まで勾配を付けたGaN陰極を介してITOからOLEDに電子を注入するのに成功した。この成功は、InNとITOの仕事関数の大きな差にもかかわらず、それぞれ高濃度にドーブした材料の空乏領域がトンネルできるほど薄く、オーム接触の形成に関する半導体物理学の周知の法則と一致していることによる。さらに、明瞭にするために、前述の例のInNは、n-d WBSではないことに注意されたい。一般に、2.5 eV未満のバンドギャップを有する半導体は、本発明のn-d WBSベースの接点の方式では、オーム接触層として有用なことがある。これは、薄い接触層が、オーム接触を形成するのに十分であるため

あり、金属に比べてバンドギャップが小さい半導体の吸収係数が低い場合に、薄くて有用なオーム接触層を追加することによってデバイスの吸収損失が大幅に増大しないことを意味する。したがって、より小さなバンドギャップの半導体のオーム接触層を含むn-d WBSベースの接点は、高度に透明な全面接触電極を作り出すことができる。

GaNは、前述の議論と本発明をうまく例示するが、それらの議論は、前述の基準を満たす場合は、一般に非縮退広バンドギャップ半導体にも同じように当てはまる。有用な電極材料となりえるその他の非縮退広バンドギャップ半導体の例は、例えば、GaN、AlN、BN、AlGaN、InGaN、InAlGaNなどの広バンドギャップIII族-N化合物、ZnS、MgS、ZnSe、MgSe、ZnMgSSe、CdS、ZnO、BeOなどのII-VI族化合物、あるいはダイヤモンド、SiCまたはZnGaSSe、CaF₂、AlPなどのより特殊な非縮退広バンドギャップ半導体がある。また、これは、導電率を修正するためにドーブされる非縮退広バンドギャップ化合物にも当てはまる。

第7図は、GaN/有機物(Alq₃)ヘテロ接合の紫外線光電子放出分光法

(Ultraviolet Photoemission Spectroscopic—UPS)の結果を示す。UPSを利用して、Alq₃のHOMOに対するGaN価電子帯の位置を観察する。GaNのVBとCBの間の周知のエネルギー分離（すなわち、3.39 eVのGaNバンドギャップ・エネルギー）とAlq₃のH

OMOとLUMOを考慮すると、第7図に示したような全体的なバンド構造が解明される。このデータは、GaNのCBとVB両方が、Alq₃への電荷注入のために有利に位置にあることを示す。また、これは、GaN VBが、好ましいOLED HTL材料内への無障壁の正孔注入に有利なエネルギーに位置していることを示している。HTL（正孔輸送層）は、前述のように、そのHOMOのエネルギーが、電子輸送のAlq₃のHOMOレベルのエネルギーよりも高くなる傾向がある。

さらに、我々の実験室で作製したOLEDデバイスから、GaNバンドの有利な位置を直接確認することができる。第8図は、ガラス/ITO/CuPc/NPB/Alq₃/GaNベースの陰極の構造を有するOLEDに関する、（左側の軸、線形スケール）電流-電圧特性と（右側の軸、対数スケール）エレクトロルミネセンス-電圧特性である。このデバイスは、低い逆バイアス電流レベルと、GaN陰極が低い電圧でAlq₃に電子を注入できることを示し、すなわち電子注入の障壁がほとんどないか全くない、わずか4.8 Vにおける高効率のエレクトロルミネセンスの開始を有する優れたダイオード特性を示す。また、第8図のデバイスにおいて、GaNは、プラズマ増強分子ビーム付着によってOLEDスタックに直接付着され、それによりOLED材料上にn-d WBSを適切に付着することができることが直接実証され、それにより理想的な電極に関する前述のリストの特性の項目

4が満たされる。

我々の研究所で作製した有機物層の上または下にn-d WBSを付着させた多数のGaN陰極/陽極デバイスは、第8図のデータから、OLED内へのキャリア注入に有利なCBとVB両方のエネルギー準位を備えたn-d WBSであ

るため、GaNが、以上に概説した本発明の手法と一致する一般のOLEDデバイス構造用の優れた陽極でもあり陰極でもあることが分かる。

第9図に、従来技術に対して改善を有する本発明の最も単純な実施形態を示し、基板から上に向かって、ガラス基板/n-d WBS/(ETL, EL)/HTL/金属OLEDの順の構造である。ガラス基板60上に形成されたn-d WBSを含む陰極61により障壁がなくなるかまたは減少する他、光学的消滅が減少する結果として、組み合わされたETL/EL層62の厚さが薄くなり、また陽極64が透明接点である必要がなくなったので、従来のITO陽極を仕事関数が大きくて拡散しにくい金属と交換することができる。第9図に示した構造は、横方向輸送層として働く追加層がn-d WBS陰極に対する良好なオーム接触を形成するならば、陰極61の横方向のシート抵抗を小さくするためにGaN陰極とガラス60との間に追加層（たとえば、InGaNやITO/InGaN）を設けることによって追加の利点を得ることができることに注意されたい。この追加層は、陰極の一部分を形成するものと見なされる。最後に、図のガラス基板

60を、不透明なものを含む任意の基板と交換することができる。この場合、好ましい実施形態は、陰極61が、n-d WBSを含む場合にはITOなど、透明な上部接点64を有することになる。第1の実施形態の有機領域65は、ETL/EL層62とHTL63を含む。この図と他のすべての図は、原寸に比例していないことに注意されたい。

| 表1：第1の実施形態の具体的詳細 | | | | |
|------------------|----|------|-----------|-----------|
| 層 | 番号 | 材料 | 厚さ | この実施形態での値 |
| 基板 | 60 | ガラス | 0.1mm～5mm | 1mm |
| 陰極 | 61 | GaN | 10～1000nm | 50nm |
| ETLとEL | 62 | Alq3 | 20～1000nm | 80nm |
| HTL | 63 | TAD | 5～500nm | 50nm |
| 陽極 | 64 | Au | 10～2000nm | 50nm |

第10図に、 $n-d$ WBS陽極デバイスの第2の実施形態を示す。基板70から上方に、付着させる順に、ガラス/金属/ETL/EL/HTL/ $n-d$ WBS陽極OLEDの構造である。第9図と第10図の大きな違いは、当技術分野でしばしば実施されるように、第10図の事例では、分離した発光層73 (EL) を含む有機物層スタック76の上に最後に、 $n-d$ WBSを含む陽極75を付着させることである。また、たとえば、第10図に示したように、陽極75は、陽極接点75.1に加えてオーム接触層や横方向輸送層

などの追加層75.2を含んでもよい。オーム接触層の場合には、横方向の導電性を高めるために、金属またはITOの最上層(図示せず)を追加するのと有利である。不透明なものを含むガラス以外の任意の基板を選択することもできる。後者の場合には、陽極75は、光の取り出しを容易にするために十分に透明になるように設計することが好ましい。第2の実施形態の有機領域76は、ETL72、エレクトロルミネセンス(EL)に適した層73、およびHTL74を含む。

表2：第2の実施形態の具体的詳細

| 層 | 番号 | 材料 | 厚さ | この実施形態での値 |
|----------------|------|---------------------|------------|-----------|
| 基板 | 70 | ガラス | 0.1mm~5mm | 1 mm |
| 陰極 | 71 | MgAg | 10~300nm | 50nm |
| ETL | 72 | Alq3 | 5~500nm | 20nm |
| EL | 73 | クマリンを ドーピングしたAlq | 320~1000nm | 70nm |
| HTL | 74 | TAD | 5~500nm | 50nm |
| 陽極接点 | 75.1 | GaN | 10~2000nm | 50nm |
| オーム 接触層 | 75.2 | InGaN | 10~2000nm | 50nm |
| 外側陽極 (図示せず) | 75.3 | ITO | 10~2000nm | 50nm |

第9図と第10図に示した装置は、有機物層の極性と対向

電極材料の選択を適切に変更すれば、 $n-d$ WBS陽極が下または $n-d$ WBS陰極が上の構造でも同じに機能することに注意されたい。たとえば、第9図に示した装置を、ガラス/ $n-d$ WBS/HTL/ETL/MgAgの構造を持つように修正し、第10図に示した装置を、ガラス/ITO/HTL/EL/ETL/ $n-d$ WBSの構造を持つように修正することができる。

第11図に、本発明の第3の実施形態を示す。この実施形態は、基板80から上方に、付着する順に、ガラス/ $n-d$ WBS陽極/HTL/(ETL、EL)/OIL/ $n-d$ WBS陰極を含む。この構造は、デバイスが $n-d$ WBSを含む両方の接点を備えることによって改善されていること以外は、第9図と第10図のデバイスと同じように機能する。第3の実施形態の有機領域85は、当技術分野でしばしば実施されているように、組み合わせられたETL/EL層8

3. 1とHTL 82を含む。我々は、有機物注入層(OIL) 83. 2を追加した。OILは、n-d WBS陰極の付着によって生じる損傷の影響を受けにくく、またn-d WBS 84. 1 CBとETL 83. 1 LUMOの中間のLUMOエネルギーを有し、さらに電子注入に対して存在する障壁が小さいという特徴を有する。

表3：第3の実施形態の具体的詳細

| 層 | 番号 | 材料 | 厚さ | この実施形態での値 |
|------------|-------|--------------|-----------|-----------|
| 基板 | 80 | シリコン | 0.1mm～5mm | 2mm |
| 副陽極 | 81. 1 | ITO | 10～300nm | 50nm |
| オーム接触 | 81. 2 | MgCdSTe | 10～300nm | 50nm |
| 陽極 | 81. 3 | MgS | 10～300nm | 50nm |
| HTL | 82 | TAD | 5～500nm | 50nm |
| ETLとEL | 83. 1 | オキサジ アゾール | 50～1000nm | 70nm |
| OIL | 83. 2 | 有機物 | 2nm～200nm | 15nm |
| 陰極 | 84. 1 | AlGaIn | 10～2000nm | 50nm |
| オーム 接触層 | 84. 2 | InGaIn | 10～2000nm | 50nm |
| 外部陰極 | 84. 3 | ITO | 10～2000nm | 50nm |

第12図に、本発明の第4の実施形態を示す。基板90から上に、付着される順に、ガラス/金属/HTL/(ETL、EL)/金属/n-d WBS OLEDの構造を示す。この構造は、陰極のn-d WBS 94. 2の導電性の高い合金94. 3を利用して、第6図に関連して考察したような外部陰極へのオーム接触を容易にする。さらに、薄い層94. 1の中間層は、金属94. 1の小さな仕事関数によって注入

を改善し、あるいは、 $n-d$ WBS陰極94の蒸着および／またはクロス拡散および／または化学反応から有機物層スタック85を保護することによって信頼性と安定性を改善するという、付加的な利点を有する。第12図に示した $n-d$

WBS電極を有利に合金にする概念は、たとえば、第5図と関連して考察したように、どちらかの極性の $n-d$ WBSベース陽極や少数キャリアの $n-d$ WBS接点を含む関連する実施形態にも同じように有効である。薄い金属94.1の中間層の概念は、その主な役割が正孔注入を強化することである場合に金属がその大きな仕事関数のために選択されるとすれば、陽極の形成にも同じように有効である。陽極内の薄い金属94.1の中間層の役割が、障壁を形成することである場合は、金属が薄いかあるいは隣接有機物層または $n-d$ WBSベースの接点との化学反応によって大部分が消費されるという条件で、陽極形成のために小さな仕事関数の金属を使用することができる。

表4：第4の実施形態の具体的詳細

| 層 | 番号 | 材料 | 厚さ | この実施形態での値 |
|--------|------|-------|-----------|-----------|
| 基板 | 90 | シリコン | 0.1mm～5mm | 5mm |
| 陽極 | 91 | Au | 10～300nm | 50nm |
| HTL | 92 | TAD | 5～500nm | 50nm |
| ETLとEL | 93 | Alq3 | 20～1000nm | 70nm |
| 薄い金属 | 94.1 | Ca | 0.01～10nm | 1nm |
| 陰極 | 94.2 | GaN | 10～2000nm | 50nm |
| オーム接触層 | 94.3 | InGaN | 10～2000nm | 50nm |
| 外部陰極 | 94.4 | ITO | 10～2000nm | 50nm |

第13図は、 $n-d$ WBS陰極104が、陰極／有機物境界の近くに埋め込まれた小さな仕事関数の薄い金属104.2 (TM) 中間層を含み、これを封止

しているOLED構造を示す。TMは、化学的障壁、機械的障壁、保護障壁、または拡散障壁として働き、双極子を作成するかまたはETL103と隣接するn-d WBS104.1のCBに電子を提供することによって、電子注入を改善することができる。また、少しの量しか必要ないため、高い透明度を得ることができる。第4の実施形態の有機領域105は、組み合わされたETL/EL層103とHTL102を含む。

表5：第5の実施形態の具体的詳細

| 層 | 番号 | 材料 | 厚さ | この実施形態での値 |
|--------|-------|-------|-----------|-----------|
| 基板 | 100 | ガラス | 0.1mm~5mm | 1mm |
| 陽極 | 101 | ITO | 10~300nm | 50nm |
| HTL | 102 | TAD | 5~500nm | 50nm |
| ETLとEL | 103 | Alq3 | 20~1000nm | 70nm |
| 陰極中間層 | 104.1 | ZnS | 1~20nm | 5nm |
| TM | 104.2 | Li | 1~20nm | 2nm |
| 陰極 | 104.3 | GaN | 10~200nm | 50nm |
| オーム接触 | 104.4 | InGaN | 10~200nm | 20nm |
| 外部陰極 | 104.5 | ITO | 10~2000nm | 20nm |

主な役割が正孔注入を強化することである場合に、金属が高い仕事関数の金属であるという条件で、薄い封止された金属の概念が陽極にも同じように有効であることに注意されたい。また、この概念は、有機物スタックの付着の前と後のどちらかに成長させたn-d WBSベースの接点にも同じように有効である。最後に、TMの両側のn-d WBSは同じ材料でなければならないという理由はない。実際、それらが異なる材料の場合にいくつかの利点を得られる。たとえば、n-d WBS中間層104.1が注入の障壁や低い導電率などの好ましくない

い特性を持つ場合でも、有機物面上に穏や

かに蒸着できるかあるいは有機物に直接接触しても有機物に悪影響を及ぼさない
n-d WBS中間層104.1を有することが望ましい。これらの2つの問題は、
は、外側のn-d WBS 104.3が高いCBエネルギーを有する場合に、
隣接したTMからの電子が、有機物に直接接触した状態のn-d WBS104.
1に送られて、フェルミ準位をCBよりも高くし、障壁を電子注入レベルまで
下げて、伝導電子を提供するので、解決することができる。もう1つの例は、n
-d WBS中間層104.1が、TMフェルミ準位よりも高いCBエネルギー
を有する有機物と直接接触する場合である。この場合、n-d WBS104.
1が十分に薄く作成されると、TMからの電子は、介在するn-d WBS10
4.1を通り抜け、さらに低い電圧の注入を達成することができる。この手法に
より、電子の注入または伝導電子の提供の難しさに関係なく、高い絶縁性をもつ
n-d WBSを使用できるようになる。

次に、本発明に基づいて可能にされたいくつかの表示装置の実施形態を開示す
る。

OLEDを付着させる前に、アクティブ・マトリックス、ドライバ、メモリな
どのアクティブSiデバイスを含むように基板を作成することができるので、O
LEDをSi基板に一体化できると有利である。そのような構造は、主にSiで
実現される高い解像度および性能を有するきわめて安価で小面積の有機物表示装
置で可能である。OLED、OLEDア

レイまたはOLED表示装置は、Siデバイスを支持するようなSi基板上に直
接成長させるか、あるいは別々に作成して、後でSi基板上に付けることもでき
る。問題は、Siメタライゼーションである。従来のOLED陰極金属は、Si
プロセスや空気中で不安定であった。もう1つの問題は、Siが透明でないため
透明な上部接点が必要なことである。本発明は、これらの問題に対して解決策を
提供する。開示したn-d WBSベースの電極は、いずれかの極性の安定しか
つ低い電圧の接点を通常のSiプロセス・メタライゼーションの上に形成するこ

とを可能にし、したがってOLED技術と両立させることができる。さらに、n-d WBSベースの電極は、パターニングを必要せず、完成したSi IC基板をOLED付着プロセスに直接入れられるようにすることによって製造プロセスを節約する。n-d WBSの導電率は従来の金属接点材料に比べて低いため、n-d WBSベースの接点がSi IC全体に一面に付着されると、寸法が小さな(約50 nm)縦方向に主に導通が起こり、横方向(約1 μ m)にはわずかな導通しか起こらない。横方向の電流の流れを制御することは、画素間のクロストークをなくすために重要である。基板面の上方への光の取り出しを可能にする透明な上部電極を形成するために、n-d WBSベースの陰極と陽極を両方とも付着する。最後に、特に、OLEDデバイスを付着する前に付着されたn-d WBSベースの陽極は、安定性と信頼性ならびに注入電圧の低さという点で、従

来のITOまたはAuのメタライゼーション手法と比べて表示に有利である。

第15図に、Si基板上に形成した有機物アレイまたは表示装置の構造を示し、以下に説明する。この表示装置は、メモリ・セル、ドライバ、キャパシタ、トランジスタ(これらの素子は図示していない)などを含む集積回路を有するSi基板120を含む。Si集積回路の上には、安定したOLED陽極(たとえば、本発明によるn-d WBSベースの陽極、あるいは従来のITO、Au、Ni、ptまたはCr陽極)121が、OLED122にSiデバイスを接続するためにパターン形成される。陰極が上になった形状のOLED122は、パターン形成された陽極121とSi基板120の上に付着される。最後に、n-d WBSベースの陰極123が設けられる。簡潔にするためにOLEDの詳細は示していないが、OLEDは、白を含む任意の色でよいことに注意されたい。白または青のOLEDデバイスの場合は、透明陰極123の上に、カラーフィルタまたは変換層あるいはその両方をそれぞれパターン形成するか、あるいは透明陰極123上にパターン形成したカラーフィルタまたは変換器のアレイを取り付けることによってフル・カラー表示機能を実現することができる。n-d WBSベースの接点の利点は、上部陰極123が、有機デバイス122を、封止材料としての特性のために必要なパターン形成段階に耐えるようにすることである。最後に

、SiIC基板を使用することにより、

上部陰極123をすべてのデバイスに共通にして、個々の画素の上部電極の高価で難しいパターン形成や配線をなくすることができることに注意されたい。

たとえば、Au、ITOまたはInGa_N/Ga_Nの陽極121をパターン形成するAlメタライズSiチップ120は、OLEDアレイまたは表示装置122の基板として役立つ。そのような1つのOLEDは、(下から上の順に)安定した陽極層、HTL、有機物ドープまたはアンドープ活性領域、ETL、およびGa_Nを含む陰極123を含む。この陰極123は、たとえば、MgSe/TM/Ga_N/InGa_N/ITOの「複数層」のスタックを含む。

第16図に、陽極が上にあるOLED132のもう1つのアレイまたは表示装置の実施形態を示す。この図において、Si基板130の上のOLED132を概略的に示す。このケースでは、Si基板130は、n-d WBS陰極131に電荷を注入するAlの金属電極131.1によって一部分が覆われている。他の領域130.1は、電流を流さない。さらに、SiIC基板130は、Si処理の最後の工程で平坦化することができる。この手法は、OLEDの付着する直前にn-d WBSベースの陰極131を全体に付着させることができ、追加のパターン形成を必要としないので処理コストを削減することができる。前に考察したように、これは、意図した垂直電流が、Al接点パッド131.1の間隔よりも小さな距離だけを移動しなければならないため可能である。

第16図に示したような単純な幾何学形状により、陽極133がすべてのデバイスに共通なときでもクロストークはほとんど起きないことが保証される。Si基板130がほとんどの可視光線に不透明であるため、上部陽極133は透明でなければならない。また、陽極133は、n-d WBSベースの接点を使用する場合に改善される。陽極133は、たとえば、AlGa_N/Ga_N/InGa_N/ITOの層スタックからなる。また、透明上部接点に付着またはパターン形成されたカラー・フィルタおよび/または変換器134を設けることによって、第16図に示した実施形態に、カラー機能を都合よく組み込むことができる。

第16図のSiの陽極が上にある実施形態は、第15図の陰極が上にある実施形態に比べ、HTL層内の正孔移動度が一般にETL層内の電子移動度よりも大きいことから生じる利点を有する。電極を付着させている間に上部有機物層に損傷が起きるかまたは汚染が電極内に拡散してHTLが劣化する場合は、HTLが、埋め込まれ勾配のないETLより高い移動度を有することがあり、したがって全体的な電流伝導率の制限因子になることはない。簡単に言うと、HTLは、最初、既知のOLEDデバイスのETLよりも優れた性能を持つため、このデバイスは、ETLよりもHTLの初期の段階の劣化の影響をあまり受けない。

次に、第17図に示したもう1つの表示装置の実施形態について説明する。この表示装置は透明基板140を含み、そ

の上に、アクティブ・マトリクス型液晶表示装置用に開発されたものと同じ技術を利用して非晶質Siまたは多結晶Si構造が形成される。通常、Siは、アクティブ・マトリクスを作成するために、薄膜トランジスタ141 (TFT) やその他のデバイスを提供するように構成される。また、多結晶シリコンまたは非晶質Si回路よりも高い性能でほぼ同じ機能を実現するために、透明度が高くなるように十分に薄い単結晶Siデバイス141をガラス基板上に設けることも可能である。次に、これらのSi回路141を、特殊層144で覆うかまたは平坦化することができる。さらに、OLED145が白色光または青色光を発光する場合は、カラー・フィルタまたは色変換器142を設けることができる。Siデバイス141は、構造化されたn-d WBSベースの透明な陰極または陽極143を含み、そこに、たとえば、OLED145を付着させることができる。また、上部電極は、n-d WBSベースの接点でも従来の接点でもよい。この手法の利点は、OLEDとアクティブ・マトリクス液晶ディスプレイ (AMLCD) 技術を組み合わせて、大きな領域に安価で高性能なAM表示装置を実現できることである。さらに、適切な設計により、光がガラス基板140を通して発光されるようにすれば、上部接点 (陽極146) を透明にする必要はない。陽極146をキャップ層147で覆うこともできる。また、この実施形態の陽極は、n-d WBSベースでもよく、表面発光デバイスが望ましい場合は透明に作成するこ

と

もできる。

このデバイスの有機領域は、電荷輸送層の他に必要に応じて次のどれかを含むことができる。

- ・複数の有機発光層 (EL) のスタック。
- ・エレクトロルミネセンスを制御し増強するために選択される、複数の不純物、有機物または無機物をドーブした有機化合物。
- ・複数の有機発光層のスタック。その一部は、特定の有機発光層のエレクトロルミネセンスを制御または増強するためにドーブされることがある。
- ・複数の有機物層のスタック。前記有機物層のうちの1つまたは複数の層の役割は、1つまたは複数のキャリア・タイプを電氣的に制限して隣接有機物層の発光を改善することである。

以下に、使用可能な有機材料のいくつかの例を示す。

電子輸送／発光材料

Alq₃、Ga q₃、In q₃、Sc q₃、BA l q₃ (qは、8-ヒドロキシキノリンを意味する) や、たとえば、Zn q₂、Be q₂、Mg q₂、ZnM q₂、BeM q₂、AlPr q₃などのその他の8-ヒドロキシキノリン金属錯体。これらの材料は、ETLまたは発光層として使用することができる。その他の種類の電子輸送材料は、たとえばPBDのようなオキサジアゾール (任意の誘導体)、トリアゾール、たとえばTAZ (1、2、4-トリアゾール) である。

また、これらの官能基を、重合体、スターバースト (starburst) およびスピロ化合物に組み込むこともできる。さらに他の種類は、ピリジン、ピリミジン、ピラジンおよびピリダジン官能基を含む材料である。最後に、キノリン、キノキサリン、シンノリン、フトラジンおよびキナジリン官能基を含む材料は、その電子輸送能力が周知である。その他の材料は、シアン基置換重合体、ジデシルセキシチオフェン (DPS 6 T)、ビス-トリイソプロピルシリルセキシチオフェン (2D 6 T)、アゾメチン亜鉛錯体、ピラジン (たとえば、BNVP)、スチリル

アントラセン誘導体 (たとえばBSA-1、BSA-2)、ノンプレーナ・ジスチリルアリーレン誘導体 (たとえば、DPVBi) (C・ホソカワ (Hosokawa) とT・クスモト (Kusumoto)、International Symposium on Inorganic and Organic Electroluminescence 1994, Hamamatsu, 42を参照)、シアノPPV (PPVは、ポリ(p-フェニレンビニレンを意味する) およびシアノPPV誘導体を含む。次の材料は、特に適切である。

発光層とドーパント:

アントラセン、ピリジン誘導体 (たとえば、ATP)、アゾメチン亜鉛錯体、ピラジン (たとえば、BNVP)、スチリルアントラセン誘導体 (たとえばBSA-1、BSA-2)、コロネン (ドーパントとしても適する)、クマリン (ドーパントとしても適する)、DCM化合物 (DCM1、DCM2)。

これらは、両方ともドーパントとしても適する)、ジスチリルアリーレン誘導体 (DSA)、アルキル置換ジスチリルベンゼン誘導体 (DSB)、ベンゾイミダゾール誘導体 (たとえば、NB1)、ナフトスチリルアミン誘導体 (たとえば、NSD)、オキサジアゾール誘導体 (たとえば、OXD、OXD-1、OXD-7)、N, N, N', N' -テトラキス (m-メチルフェニル) -1, 3-ジアミノベンゼン (PDA)、ペリレン、およびペリレン誘導体、フェニル基置換シクロペンタジエン誘導体、1,2-フタロペリノン誘導体 (PP)、スクワリリウム (squarilium) 染料 (Sq)、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン (TPBD)、セキシチオフエン (6T)、ポリ(2, 4-ビス(コレスタノキシル)-1, 4-フェニレン-ビニレン (BCHA-PPV)、ポリチオフエン、キナクリドン (QA) (T・ワキモト (Wakimoto) 他、International Symposium on Inorganic and Organic Electroluminescence, 1994, Hamamatsu, 77を参照)、置換キナクリドン (MQA)、ルブレン、DCJT (たとえば、C・タング (Tang)、SID Conference San Diego: Proceedings, 1996, 181を参照)、たとえばPPV、PPV誘導体 (可溶前駆物質) などの共役および非共役重合体、MEH-PPV (ポリ(2-メトキシル, 5-(2'-エチルヘキソキシ)-1, 4-フェニレンビニレン))、ジアルコキシおよびジアルキルPPV誘導

体、セグメントPPV (たとえば、E. スターリング (Staring) 、International

Symposium on Inorganic and Organic Electroluminescence、1994、Hamamatsu、48、およびT. オシノ (Oshino) 他、Sumitomo Chemicals、1995 monthly reportを参照)。

正孔輸送層と正孔注入層：

正孔輸送層および正孔注入層として、TDP、NPB (C. タング (Tang) 、SID Meeting San Diego、1996、およびC. アダチ (Adachi) 他、Applied Physics Letters、Vol.66、p.2679、1995を参照)、TPA、NIPC、TPM、DEH (略語については、たとえば、P. ブロゼンバーガー (Brosenberger) およびD.S. ワイス (Weiss) 、Organic Photoreceptors for Imaging Systems、Marcel Dekker 1993参照) などの芳香族アミノ基を含む材料が適切である。また、これらの芳香族基は、重合体、スターバースト (たとえば、TCTA、m-MTDATA: Y. クワバラ (Kuwabara) 他、Advanced Materials、6、p.677、1994、およびY. シロタ (Shirota) 他、Applied Physics Letters、Vol.65、p.807、1994参照) およびスピロ化合物に組み込むこともできる。さらに他の例には、Cu (II) フタロシアニン (CuPc)、NPB (N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス- (4-フェニル) -1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン)、ジスチルアアリーレン誘導体 (DSA)、ナフタレン、ナフトスチルアミン誘導体 (たとえば、NSD)、キナクリドン (QA: ドーパントとしても適している)、ポリ (3-メチルチオフェン) 族 (P3M

T)、ペリレンとペリレン誘導体、ポリチオフェン (PT)、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物 (PTCDA) (絶縁体としても適する)、テトラフェニルジアミノジフェニル (TPD-1、TPD-2、またはTAD)、PPVといくつかのPPV誘導体、ポリ (2-メトキシ、5- (2'-エチルヘキソキシ) -1, 4-フェニレンビニレン) (MEH-PPV)、ポリ (9-ビニルカルバゾール) (PVK)、discotic液晶材料 (HPT) がある。

良好な発光体として他にも多くの有機材料があり、さらにもっと多くのものが発見されるであろう。これらの材料は、本発明による発光構造を作成するために同じように使用することができる。そのような材料の例は、本明細書の導入部分で引用した出版物に示されている。それらの出版物の内容は、参照により本明細書に組み込まれる。さらに、高分子バインダに活性基を含む混合物（すなわち、ゲスト・ホスト）も使用することができる。OLED用の有機材料の設計に使用される概念は、大部分は、有機光受容体における広範囲な経験から得られる。有機物光受容体を作成するために使用されるいくつかの有機材料の簡単な概要は、P.プロゼンバーガーとD.S.ワイスの前述の出版物と、Teltech, Technology Dossier Service, Organic Electroluminescence(1995)、ならびに前述の文献に見られる。

OLEDは、重合体分子、オリゴマー分子および小さな有機分子を使用して実証された。層の付着は様々に変化するが、

それぞれのタイプの分子で形成されたデバイスは機能的に似ている。本発明は、重合体のオリゴマー有機発光デバイスの前述のすべての形態において同じように有効である。

小さい分子のデバイスは、慣例的に、真空蒸着によって作成される。これは、GaNのPEMBDとまったく両立する。蒸着は、独立制御されたソースの抵抗電子ビーム加熱によりベルジャー型チャンバ内で行うことができる。また、複数のエフュージョン・セル (effusion cell) と電子ビーム付着装置を含む分子ビーム付着システムで行うこともできる。それぞれの事例において、GaNの付着は、同じチャンバか真空接続チャンバ、あるいはある程度の汚染が許容される場合は、分離したチャンバでも行うことができる。

また、オリゴマーと重合体の有機物を、その単量体成分を蒸着した後で基板を加熱またはプラズマ励起することによって付着させることもできる。したがって、共同蒸着によってこれらをさらに合金にすることができ、それらは、単量体成分にまったく影響を与えない。

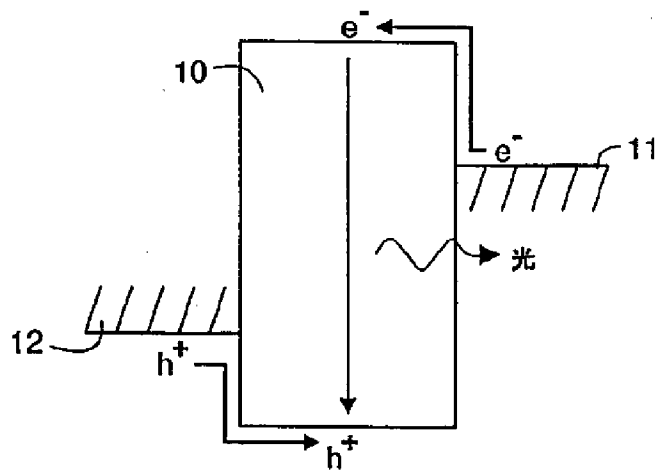
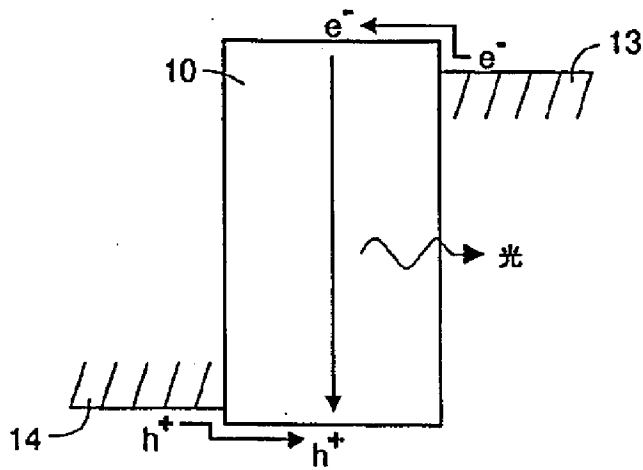
一般に、重合体を含むデバイス（単一層、多重層、重合体混合層など）は、重

合体を溶媒に溶かし、それをスピン・コートまたはドクター・ブレード法によって基板上に広げることによって作成される。基板をコーティングした後、加熱その他の方法で溶媒を除去する。この方法により、それぞれの次の層がその前に付着した層を溶かさないうえ、明確に規定された多層構造を作成することができる。さらに、重合体と

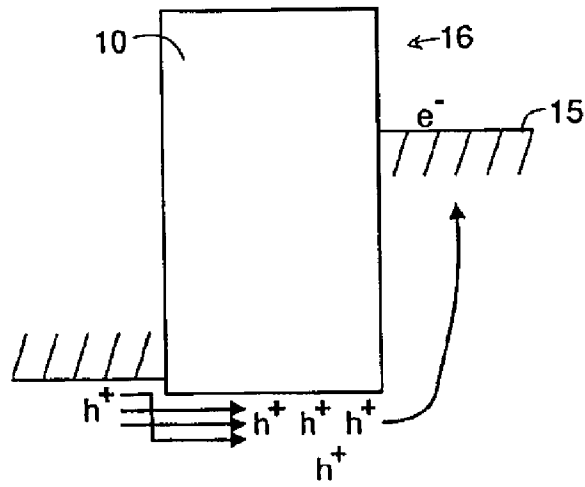
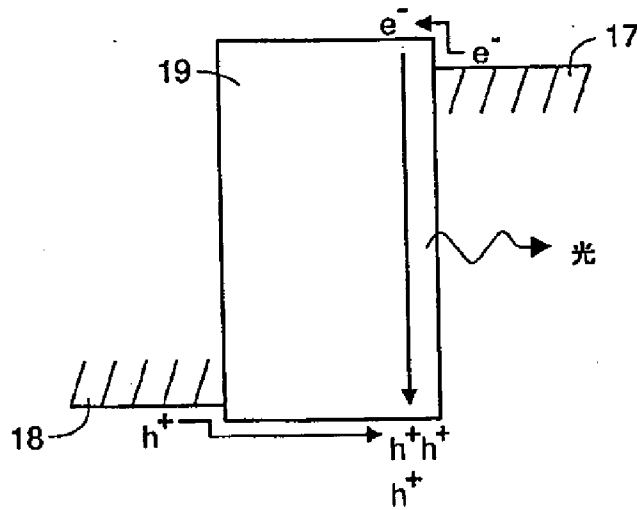
蒸着した小さな有機分子の両方を含む複合デバイスも可能である。この場合、一般に、蒸着した小さな分子の層があまり処理に耐えることができないため、重合体薄膜は最初に付着される。さらに興味深いことは、単量体層を蒸着した上に重合体／無機物輸送層を作成することができることであり、また合金を含むこともできる。重合体を真空状態に入れる前に不活性雰囲気中で処理すると、デバイス製造の清浄度が十分が高く維持される。いずれの場合も、GaNやその他のn-WBSの化学的に不活性な性質により、重合体OLEDの処理の許容度が高くなる。

要約すると、本発明はすべて、重合体、オリゴマー、および小さな分子のOLEDの設計あるいは任意の複合的な設計と十分に両立できる。

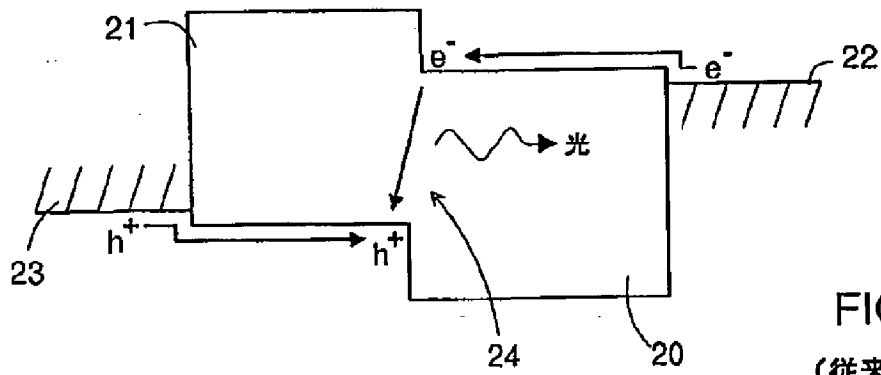
【図1】

FIG. 1A
(従来技術)FIG. 1B
(従来技術)

【図2】

FIG. 2A
(従来技術)FIG. 2B
(従来技術)

【図3】

FIG. 3
(従来技術)

【図4】

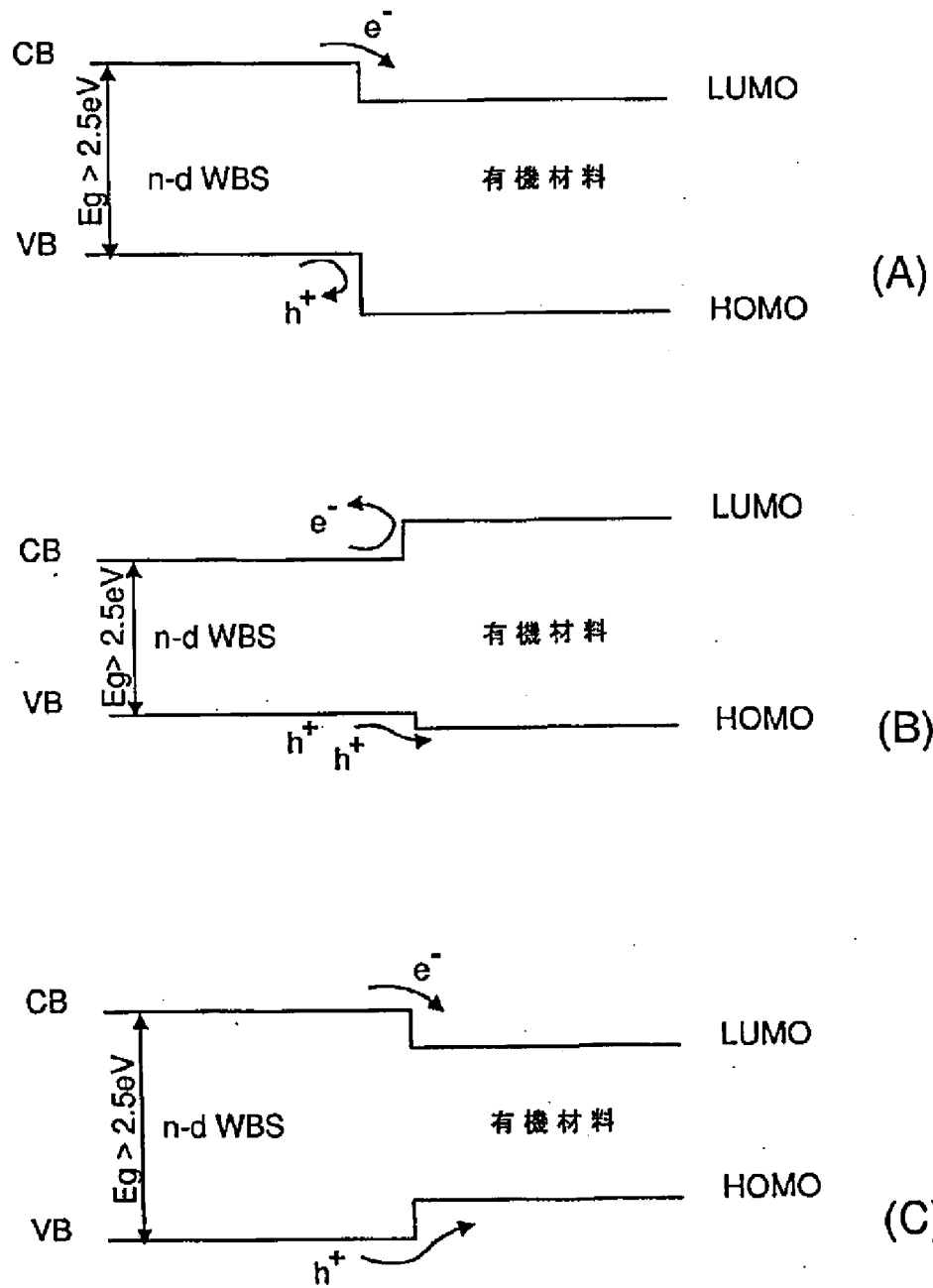


FIG. 4

【図5】

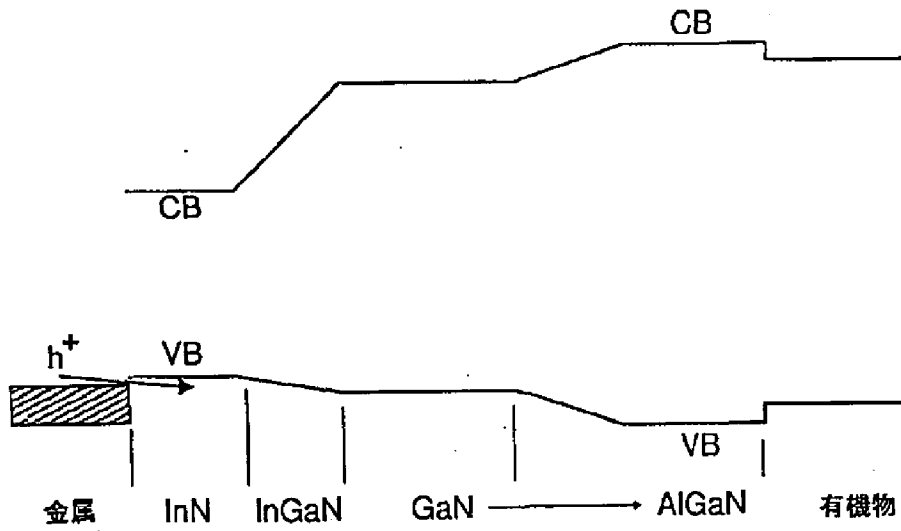


FIG. 5

【図6】

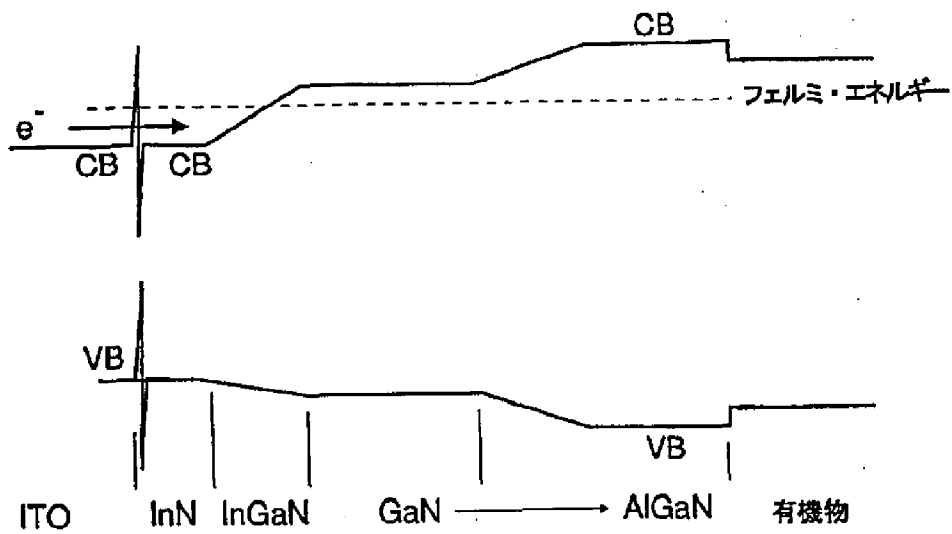


FIG. 6

【図7】

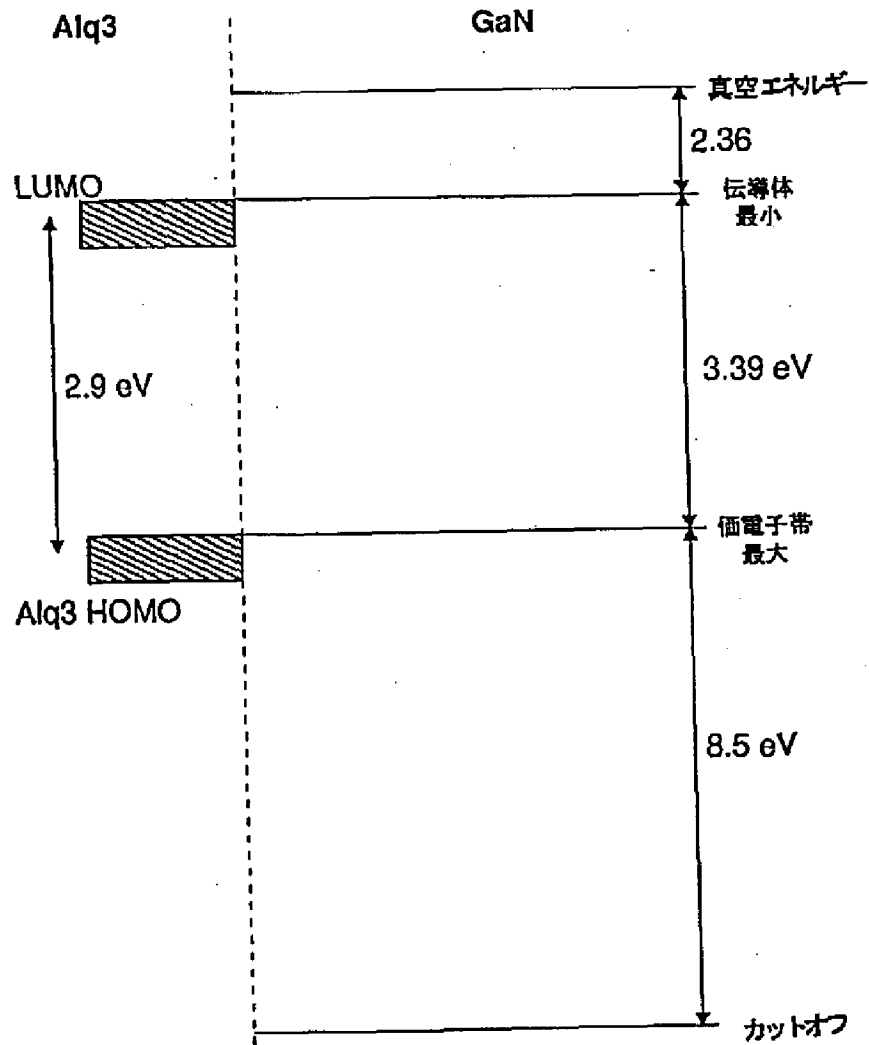
GaNとAlq3の
エネルギー準位図

FIG. 7

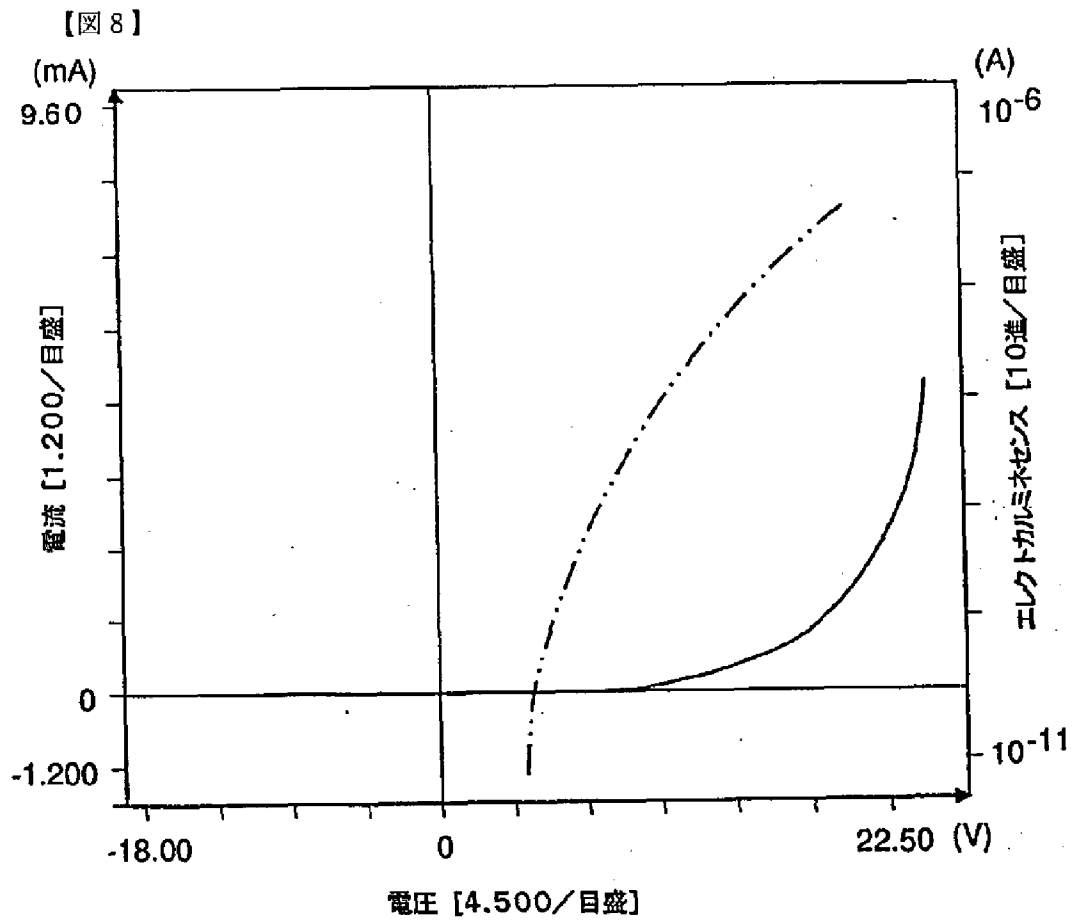


FIG. 8

【図9】

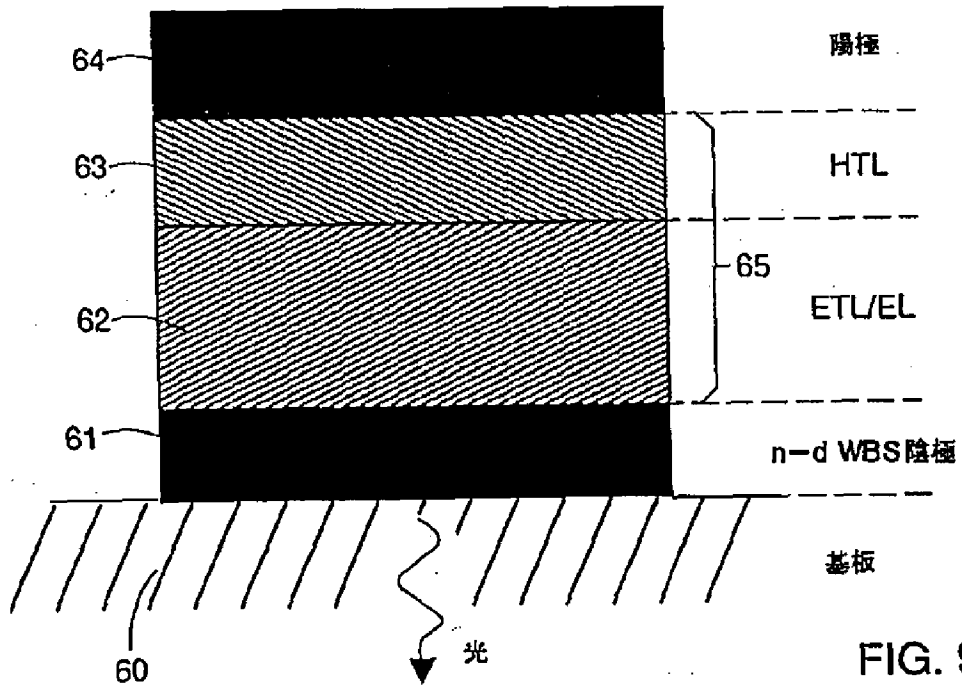


FIG. 9

【図10】

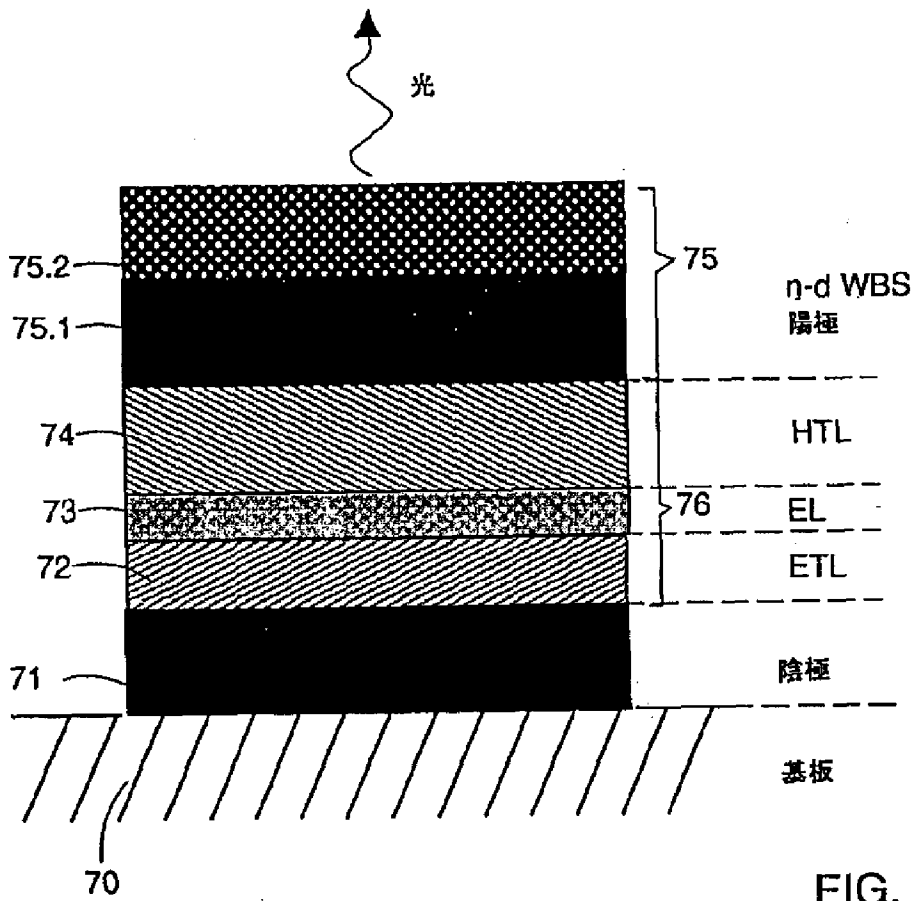


FIG. 10

【図11】

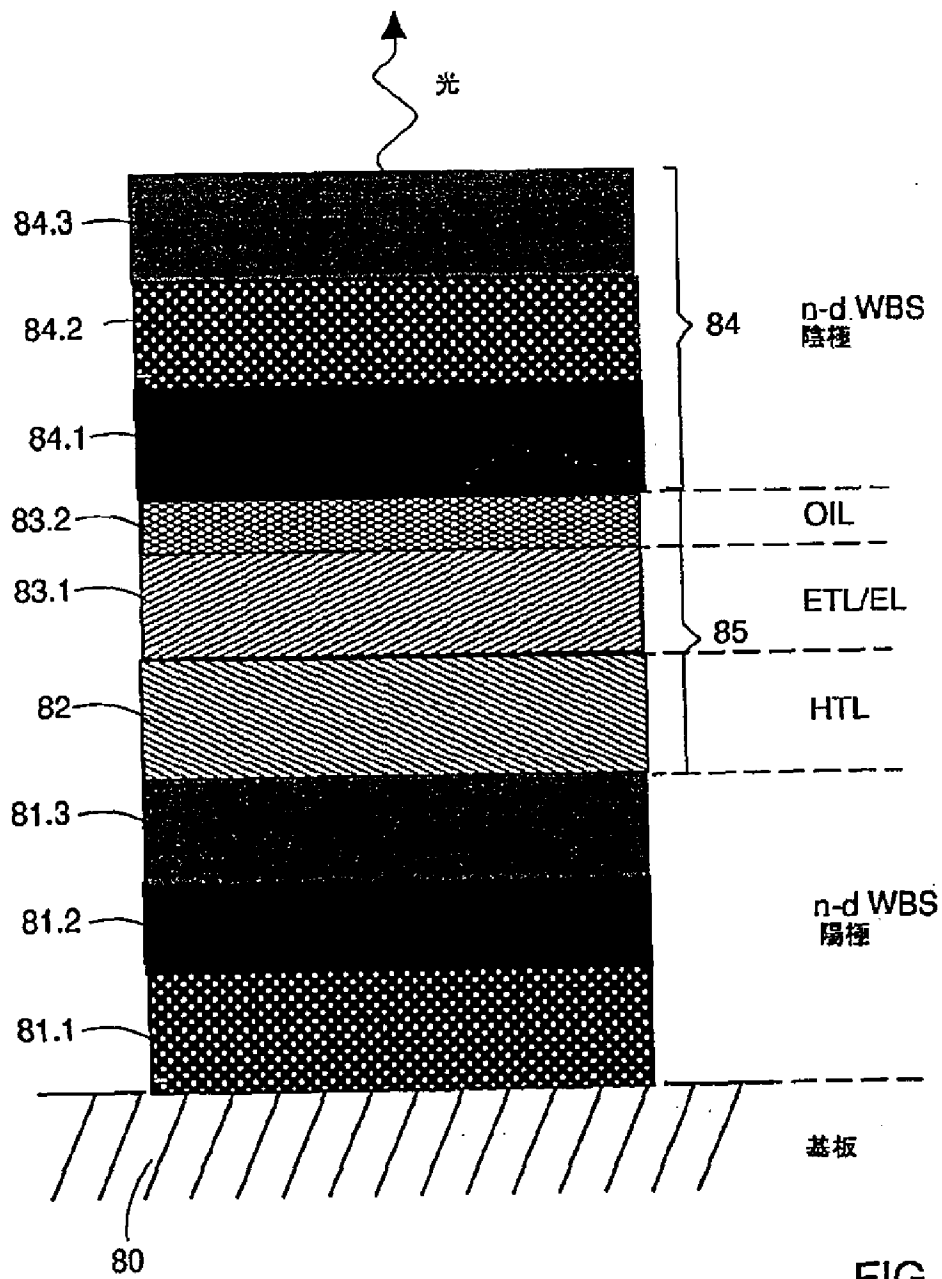


FIG. 11

【図12】

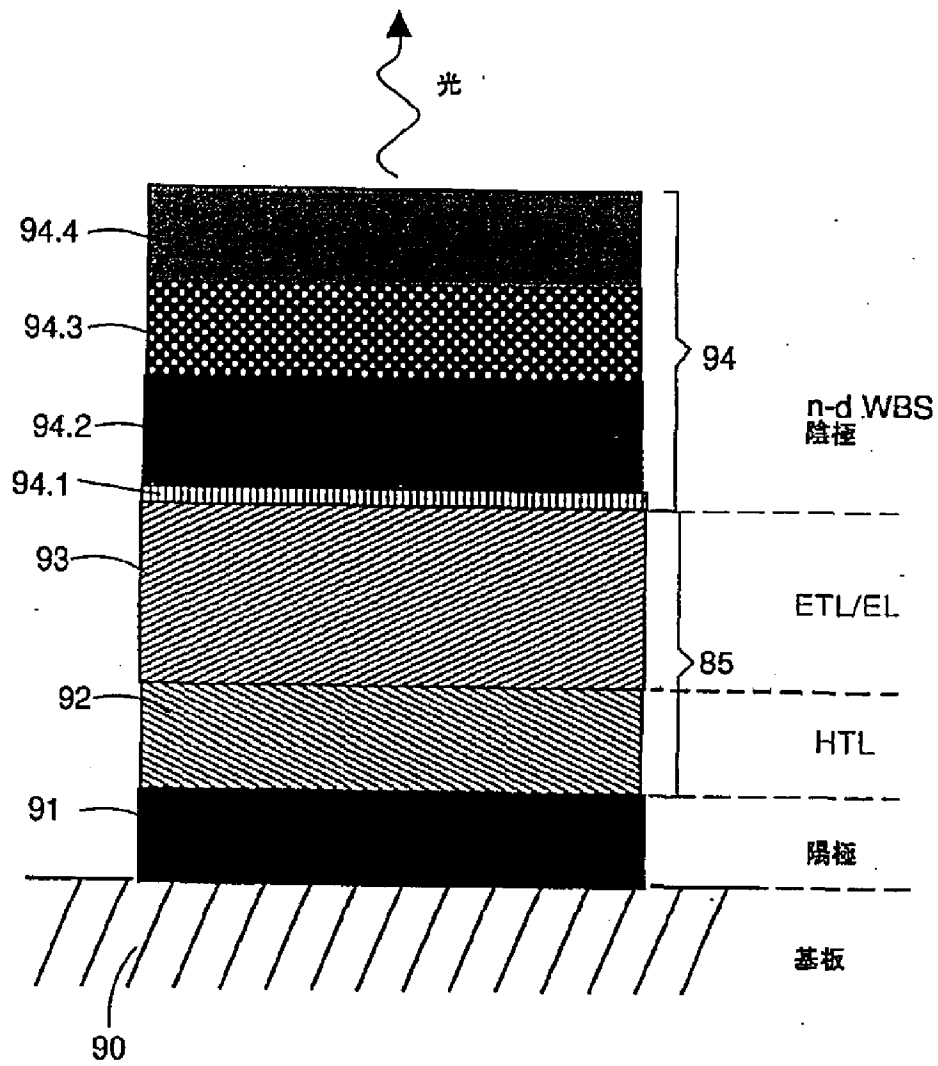


FIG. 12

【図13】

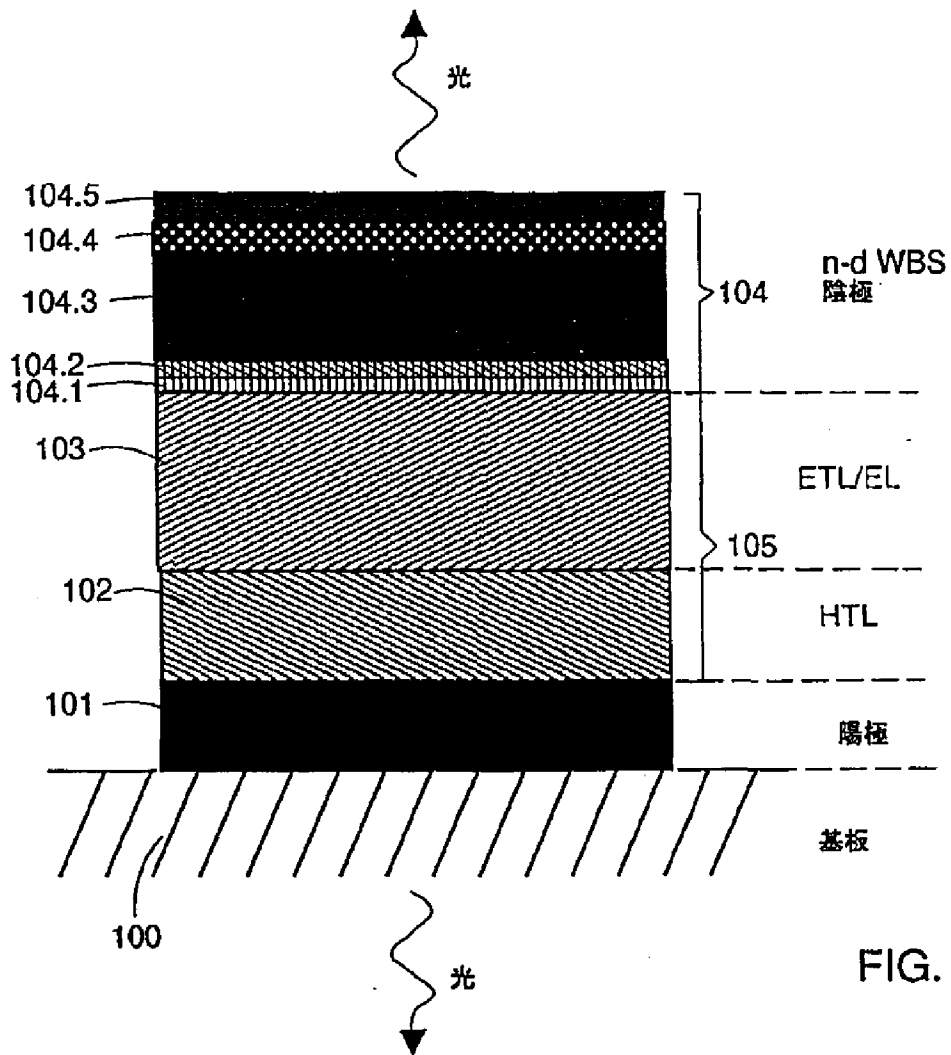


FIG. 13

【図14】

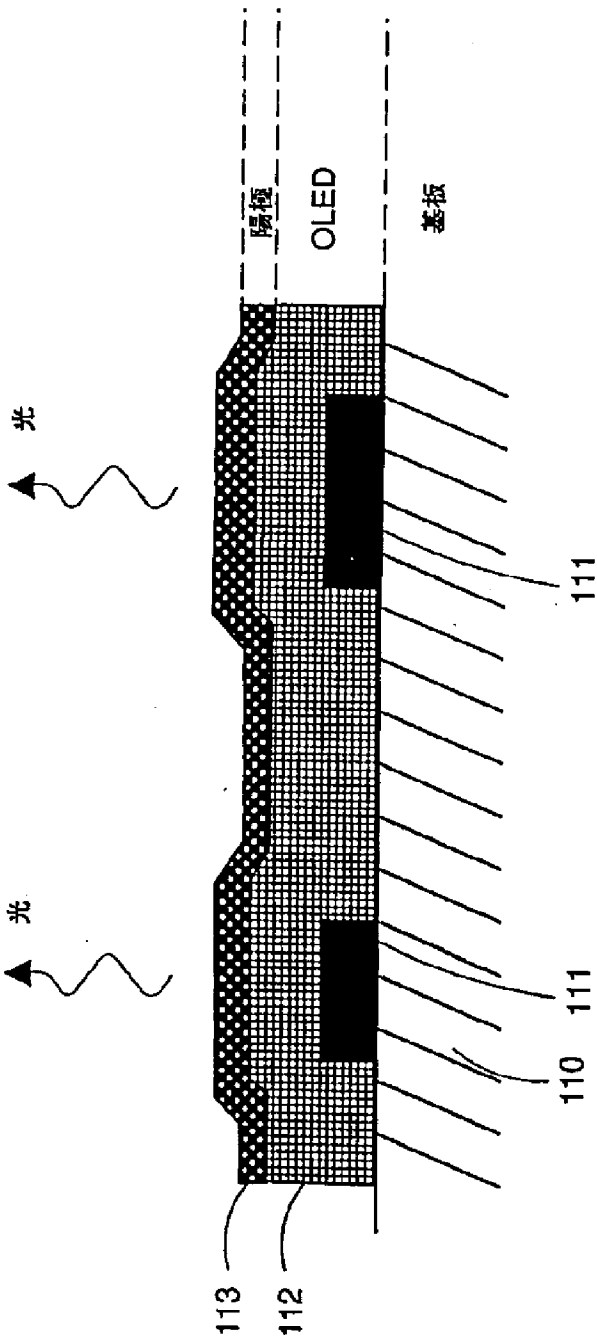


FIG. 14

【図15】

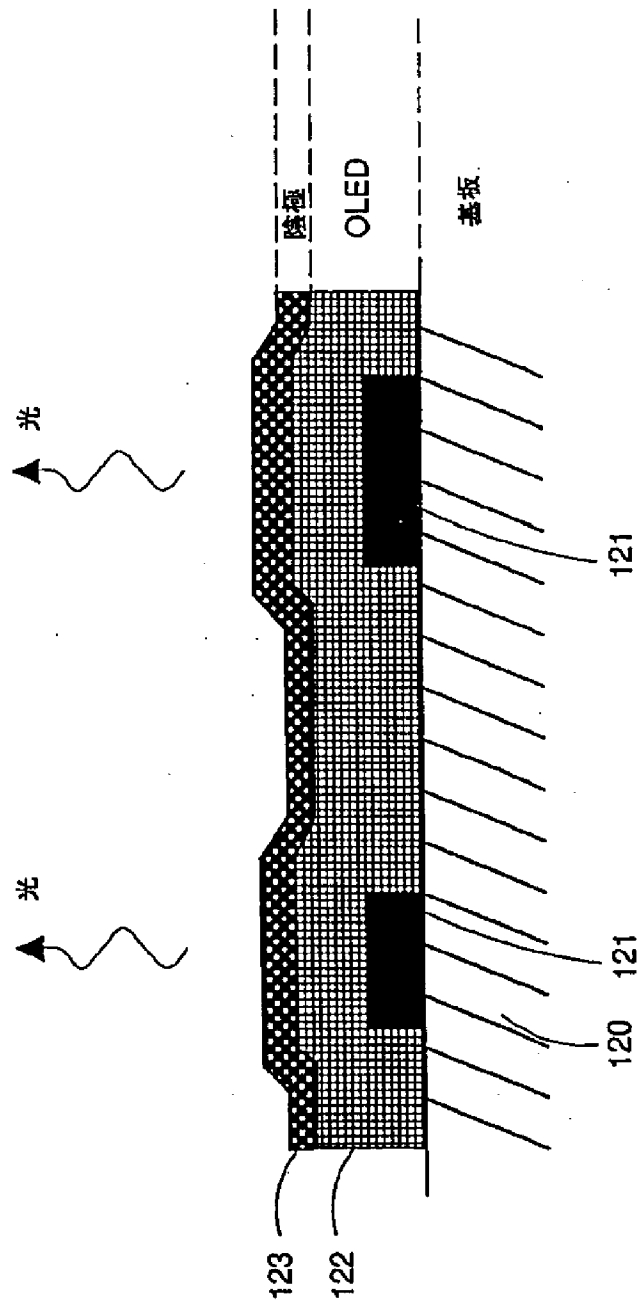


FIG. 15

【図16】

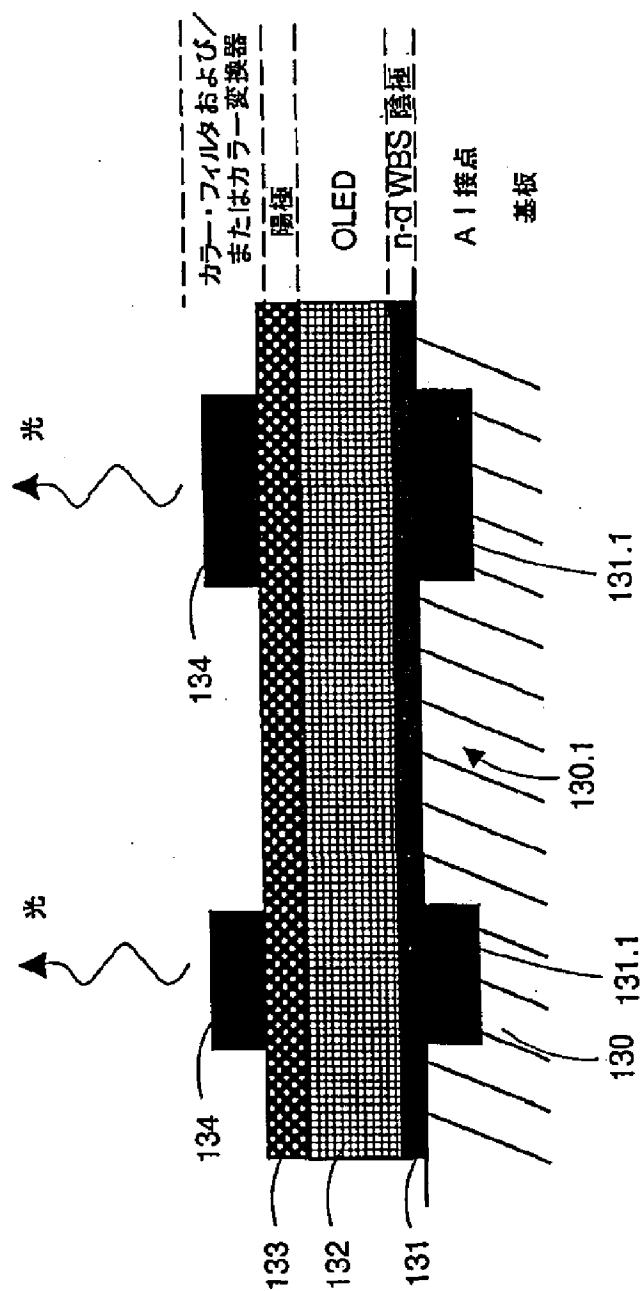


FIG. 16

【図17】

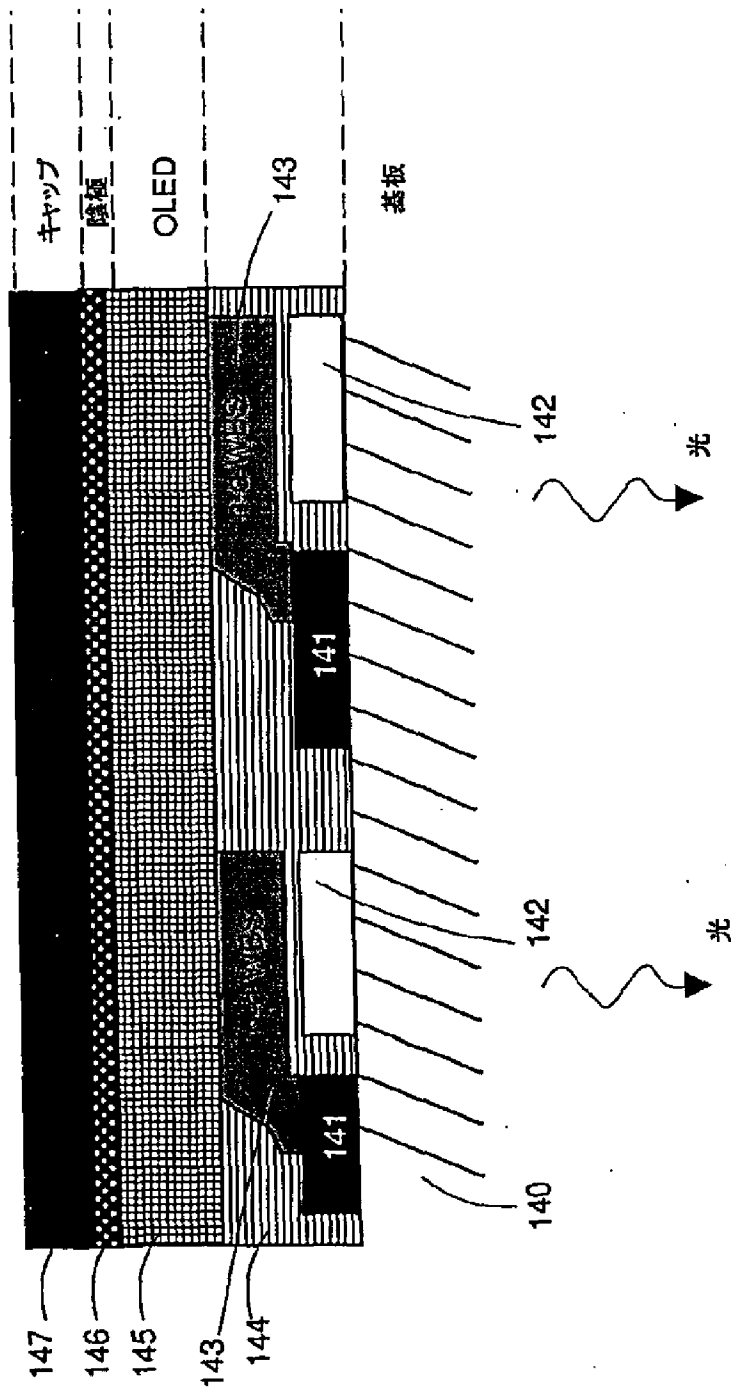


FIG. 17

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Inventor Application No
 PCT/IB 96/00557

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 H01L33/00 H01L51/20 | | |
|---|---|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 H01L H05B | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | EP,A,0 448 268 (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO) 25 September 1991 see page 2, line 1 - page 6, line 35; figures 1-8 | 1,3-7, 12,17,19 |
| A | --- JOURNAL OF LIGHTWAVE TECHNOLOGY, vol. 12, no. 12, 1 December 1994, pages 2107-2112; XP000493718 KIM H H ET AL: "SILICON COMPATIBLE ORGANIC LIGHT EMITTING DIODE" see the whole document | 1,16,20, 21 |
| A | --- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 275 (E-537), 5 September 1987 & JP,A,62 076576 (TOSHIBA CORP), 8 April 1987, see abstract | 1 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search | | Date of mailing of the international search report |
| 14 February 1997 | | 27.02.97 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 35 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer De Laere, A |

information on patient family members

PCT/IB 96/00557

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|--------------------------------|----------------------|
| EP-A-0448268 | 25-09-91 | JP-A- 3262170 US-A- 5185233 | 21-11-91 14-04-92 |
| ----- | | | |